

JRC TECHNICAL REPORTS

TrainMiC® Presentations Translated in Turkish

*Ewa Bulska, Ricardo Bettencourt da Silva,
Martina Hedrich, Bertil Magnusson,
Nineta Majcen, Snježana Marinčić,
Ioannis Papadakis, Marina Patriarca,
Emilia Vassileva, Philip Taylor*

Translated by:
Fatma Akçadag, Isil Atacoglu, Burcu Binici
Gokcen, Oktay Cankur, Kevser Göçmen Topal,
Nilgün Tokman, Emrah Uysal, Hayrettin Özer,
Adnan Simsek

2014



Report EUR 26584 TR

European Commission

Joint Research Centre

Institute for Reference Materials and Measurements

Contact information

TrainMiC secretariat

Address: Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium

E-mail: jrc-irmm-trainmic@ec.europa.eu

Tel.: +32 14 571 608

Fax: +32 14 571 863

JRC Science Hub

<https://ec.europa.eu/jrc/>

Legal Notice

This publication is a Technical Report by the Joint Research Centre, the European Commission's in-house science service. It aims to provide evidence-based scientific support to the European policy-making process. The scientific output expressed does not imply a policy position of the European Commission. Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of this publication.

JRC89189

EUR 26584 TR

ISBN 978-92-79-36838-7 (PDF)

ISBN 978-92-79-36839-4 (print)

ISSN 1018-5593 (print)

ISSN 1831-9424 (online)

doi:10.2787/91937

Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014

© European Union, 2014

Reproduction is authorised provided the source is acknowledged.

Table of Contents

1. Introduction	4
1.1 What is TrainMiC®?	4
1.2. Training material	4
2. Short description of translated TrainMiC® presentations	5
2.1 TrainMiC®: Introduction to Metrology in Chemistry	5
2.2 TrainMiC®: Traceability of Measurement Results	6
2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures	6
2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and Approaches to evaluation	6
2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry	6
2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials	6
2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons	7
2.8 TrainMiC®: Internal quality control	7
2.9 TrainMiC®: Sampling as a part of measurement procedure	7
3. TrainMiC® Presentations in Turkish	8
3.1 Introduction to metrology in chemistry in Turkish	8
3.2 Traceability of measurement results in Turkish	27
3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Turkish	41
3.4 Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation in Turkish	60
3.5 Statistics for analytical chemistry in Turkish	116
3.6 Selection and use of reference materials in Turkish	142
3.7 Interlaboratory comparisons in Turkish	163
3.8 Internal quality control in Turkish	182
3.9 Sampling as a part of measurement procedure in Turkish	200

1. Introduction

1.1 What is TrainMiC®?

TrainMiC® is a life-long learning programme providing European-wide, harmonised training in metrology in chemistry. It aims to improve the quality of analytical results by training laboratory practitioners in reference, designated and control laboratories and within the inspection authorities on how to interpret the metrological requirements of the ISO/IEC-17025 for chemical and bio-analytical measurements in different sectors (environment, food, consumer protection, etc.).

The programme operates via a network of about 90 authorised trainers who have signed a licence agreement with the commission. The JRC-IRMM manages the programme, provides training of new trainers and organises customised training events in support of EU policies focusing on needs linked to the single market and external trade (European Neighbourhood Policy), security and consumer protection. About 500 practitioners are trained every year.

To-date, the TrainMiC® programme has reached more than 8400 practitioners in 35 countries. Training material has been translated into 14 languages and national TrainMiC® teams are operational in 26 countries. The programme has become a sustainable platform for technical and scientific harmonisation opening the way to collaboration across Europe and beyond.

1.2 Training material

TrainMiC® training material consists of nine modules, a growing library of practical examples and mini-case studies. The licensed trainers can access a restricted information platform to download training material. The trainers use presentations to provide theoretical training covering the topics related to metrology in chemistry and the requirements of the related standards and guidelines (e.g. ISO/IEC-17025, ISO Guides 34 and 35 and ISO-17043).

The presentations are prepared, updated and approved by the TrainMiC® editorial board. All presentations have speaker's notes, to assist the authorised TrainMiC® trainers to give a harmonised interpretation of the material.

TrainMiC® examples complement the presentations and provide practical exercises for different areas of application e.g., environmental analysis, clinical analysis, and food safety and quality. They are organised according to a standardised template and consist of three parts i.e. traceability, validation and uncertainty estimation. These examples are developed by authorised trainers and are accepted by the editorial board and published after a peer-review procedure.

The production of training material is a collaborative effort of many individuals, and therefore the copyright is established at the European level and is with the European Union. The material can be used by others in a non-profit manner, after prior consent by the TrainMiC® management board.

The modules in presentation format are:

- Introduction to metrology in chemistry
- Traceability of measurement results
- Single laboratory validation of measurement procedures
- Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation
- Statistics for analytical chemistry
- Selection and use of reference materials
- Interlaboratory comparisons
- Internal quality control
- Sampling as a part of measurement procedure

One module is available in e-learning format:

- Single laboratory validation of measurement procedures (e-learning module and mini-game)

Books of examples and with training modules have also been published:

- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 1*

- EX 06 Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry by Veselin Kmetov, and Emilia Vassileva

- EX 10 Determination of Calcium in Serum by Spectrophotometry by Steluta Duta and Philip Taylor

- EX 08 Determination of Radium in Water by α -Spectrometry by Ljudmila Benedik, Urška Repinc and Monika Inkret

- EX 04 Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry by Allan Kunnapas, Koit Herodes and Ivo Leito

- EX 07 Determination of Ammonium in Water by Flow Analysis (CFA) and Spectrometric Detection by Bertil Magnusson

- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 2*

- EX 22 Simultaneous Determination of Retinol and α -Tocopherol in Human Serum by HPLC with UV and Fluorimetric Detection by Antonella Semeraro, Ilaria Altieri, Elena Amico di Meane, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Antonio Menditto, Marina Patriarca, Giancarlo Pistone and Michela Segà;

- EX 17 Determination of Cyclamate Concentration in Soft Drinks by a High Performance Liquid Chromatographic Method by Gordana Horvat and Snježana Marinčić;

- EX 25 Determination of Arsenic in Ground Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry (Hydride Technique) by Nada L. Lazić and Jelena Bebić;

- EX 16 Determination of Sodium Chloride in Milk Products by Volhard's Method by Tidža Muhić-Šarac, Munir Mehović and Mustafa Memić;

- EX 09 Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Waste Water by Brigita Tepuš and Marjana Simonič.

- *Analytical Measurement: Measurement Uncertainty and Statistics* edited by Nineta Majcen and Vaidotas Gegevičius

2. Short description of translated TrainMiC[®] presentations

2.1 TrainMiC[®]: Introduction to Metrology in Chemistry

The quality of chemical measurements is an important issue in today's world influencing quality of life, border-cross trade and commerce. On an international scale, the world of chemical measurements is undergoing major changes. Over a decade initiatives have been taken at an international level and across the measurement sectors to ensure that the measurement science issues are applied in a systematic way. This is done to improve the quality of chemical measurement results and thus make them acceptable everywhere. Only in relatively recent years have the principles of measurement science (metrology) in chemistry received the attention they should. This does not replace the need for many aspects of quality assurance, but compliments this, i.e. bringing a solid foundation to build on. In the past, emphasis has been nearly exclusively on quality management systems and accreditation. Today, the spotlight is finally back on the basics in measurement science.

TrainMiC[®] applies the principles of the International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, VIM (ISO, 1993, ISBN 92-67-01075-1) and the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, GUM (ISO, 1993, ISBN 92-67-10188-9).

2.2 TrainMiC®: Traceability of Measurement Results

In this presentation, various issues concerning traceability of chemical measurement results are addressed. According to VIM, "traceability" means "properties of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties". Therefore, every link in the traceability chain should consist of comparisons that are essentially measurements in accordance with the above-proposed meanings, which include the validation of the measurement procedure and the use of reference materials. Not all-chemical measurements are, or should be, traceable to the mole. Other stated references are accepted as well.

2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures

Validation of a measurement procedure can be regarded as one of the most important parts of everyday laboratory work. In choosing the most promising candidate method, one should consider the expertise in the laboratory, whether it is used routinely and whether the chosen method is fit for the intended purpose. Validation of the measurement procedure increases confidence for users of the measurement procedure and measurement results, and provides information on procedure performance characteristics. According to ISO/IEC 17025 the confirmation of validated procedures is required.

2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and Approaches to evaluation

Measurement uncertainty is an important ISO/IEC 17025 requirement. Two TrainMiC presentations are dedicated to the uncertainty of measurement results. The first one (Principles) focusses on the general understanding of the uncertainty concept, highlighting that the aim of uncertainty evaluation is to be able to make reliable decisions. The second presentation (Approaches to evaluation) explains and demystifies the approach of the ISO-GUM (Guide to expression of uncertainty in measurement) to estimate and report the uncertainty of a measurement result obtained following a specific measurement procedure. A clear description of all steps needed for uncertainty evaluation is presented with the respective examples. The modelling approach for estimation of measurement uncertainty is compared with single laboratory validation and interlaboratory validation approaches. This presentation gives guidance on selection of approach for different purposes and draws attention to critical issues when applying various approaches.

2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry

In this presentation, statistical concepts which provide the necessary foundations for more specialised expertise in any area of chemical analysis are briefly discussed. The selected topics (regression and correlation, linear regression, calibration, residuals and residual analysis) illustrate the basic assumptions of most analytical methods and are necessary components of our general understanding of "quantitative analysis". Further information mostly on the functional aspects on the concepts widely used for validation of analytical methods as α and β errors, limit of detection, control charts are presented. The simplest form of the analysis of variance (ANOVA) - one way ANOVA is also given. The aim of this presentation is to make the users familiar with the basics of applied statistics, help them to design and conduct their experiments properly and extract as much information from the results as they legitimately can.

2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials

In this presentation, definition, types of certified reference materials (CRMs), their production and use are discussed and critically evaluated, again with a number of examples. The properties of different CRMs, pure substance for calibration, pure substance for matrix matching as well as matrix CRMs are discussed. Several comments on the production procedure and requirement are given as the user of CRMs should be aware of

the fact that making CRMs is not a trivial task, but needs skills and a proper installation for production. The user should also know how to look for the most appropriate CRMs and need to be aware that producers should provide respective information on traceability, which should be stated and demonstrated. It is concluded that a high quality CRM should have a stated traceability of the certified value, state an ISO-GUM uncertainty of the certified value, both should be demonstrated, and preferably be produced according to a method described under ISO Guide 35.

2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons

The aim of this presentation is to focus on the different kinds of interlaboratory comparisons (ILCs) and/or proficiency tests (PTs). The goal is to demonstrate that participating in ILCs or PTs enables a laboratory to demonstrate its ability to make a specific measurement and should lead to improved quality of results. The results from ILCs or PTs are of crucial interest for laboratories as these provide clear information of its ability to provide reliable results to its customers. It would be pointed out that the participation is either voluntary or forced by external requirements (e.g. legal, accreditation, control bodies). Most ILCs and PT schemes involve comparison of participants' results with an assigned value, which has been delivered by a reference laboratory, a sub-group of participants, consensus from the overall population of test results or by some other means. Corrective actions after participation to ILCs are also briefly discussed.

2.8 TrainMiC®: Internal quality control

This presentation is about one important part of measurement quality – internal quality control. Internal quality control at the chemical analytical laboratory, involves a continuous, critical evaluation of the laboratory's own analytical methods and working routines. The control encompasses the analytical process, starting with the sample entering the laboratory and ending with the analytical report. The most important tool in the quality control is the use of control charts. The presentation is mainly based on a guideline from the Nordic countries – Nordtest technical report TR 569 Internal Quality Control- Handbook for Chemical Laboratories.

2.9 TrainMiC®: Sampling as a part of measurement procedure

Sampling is generally the first and very crucial step of every analytical procedure. In the sampling presentation sampling is discussed as a part of the measurement procedure. Definition, procedures and sampling experimental design are presented in the first part. Different types of samples, priority fields of interest and sampling protocol with some sampling strategies are discussed later. Some examples in soil, solids, gas and liquids sampling are presented and commented finally.

3. TrainMiC® Presentations in Turkish

3.1 Introduction to metrology in chemistry in Turkish



Kimyasal Metrolojiye Giriş

*Kimyasal ölçümler için
güvenilir bir altyapının oluşturulması*

© European Communities, 2003-2010

- **Şu ölçümleri yapanlar;**
 - Laboratuvarlar arası kullanılacak ölçümler
(*sonuçların genel bir veritabanı*)
 - Ulusal sınırların dışını ilgilendiren ölçümler
(*ticaret*)
 - Kural ve kanunların oluşturulmasına dayanak
oluşturulacak ölçümler
(*kontrol laboratuvarı, uygulama ajansları*)
- **Ücret karşılığı ölçüm hizmeti** verenler (veya vermeyi düşünen kuruluşlar)
- Metroloji eğitimi verenler (metroloji **öğretenler**)
- **Teknik değerlendirmelerde** bulunanlar

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 2

- **Kimyada Metroloji Nedir?**
- Neden ihtiyaç duyulur?
- Fiziksel Metroloji ile farkları nelerdir?
- Neden önemli olduğunu gösterin
 - Nasıl uygulanabilir
 - Ortak bir dil belirleyin
 - Ortak prosedürler belirleyin
- Ölçüm sonuçlarının kalitesini nasıl artırır

CIPM-MRA'nın yeni global yaklaşımı
"metroloji ve bütünleşmeye odaklan"

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 3

Metroloji = Ölçüm Bilimi

Ölçüm prosedürünü **anlamayla** ilgilidir

(ulaşılabilecek en düşük belirsizlikle ölçme ile ilgili değildir)

Neden ihtiyaç vardır?

Modern toplumlar ölçümleri,

- teknolojiye
- ticarete
- düzenlemeler yaparken

(AB direktiflerinin yaklaşık %40'ı bir ölçüm içermektedir / ölçüme dayanmaktadır.)

kullanırlar.

Metroloji önemlidir ve AB
Komisyonu bunu
desteklemektedir



Bazı ilkeler :

- Aynı kalır
- Bazıları gelişir !
- Bazıları değişir !

- ☹ Sonucum doğru, fakat bunun nedenini göstermeye ihtiyacım yok
- ☹ İzlenebilirliği ifade etmek ve kanıtlamak şart değildir.
- ☹ Model denklemi yazmak mümkün değildir
- ☹ Belirsizlik tahmininde genel/ortak bir yaklaşım kullanmak mümkün değildir
- ☹ “ \pm ” nin arkasındaki değer ne kadar küçük ise laboratuvarım o kadar iyidir/başarılıdır
- ☹ Bu işi uzun zamandan beri yapıyorum ve işimi çok iyi biliyorum

- **Kısıtlı bilgi:** 'gerçek' sadece teorik olarak vardır. Sadece yaklaşık olarak tahmin edilebilir
- **Gerçekçilik :** sadece yapabileceğinizi yapın, hiçbir zaman mükemmel olmaz
- **Şeffaflık:** açık bir dille belgelendir, hiçbir şey kalmasın
- **Eleştirel inceleme:** hiçbir zaman sorun yoktur, eleştirel bakmadığınız sürece
- **Standartlaştırılmış/birleştirilmiş** dil ve uygulamalar bilim dalları ve sektörler arasında

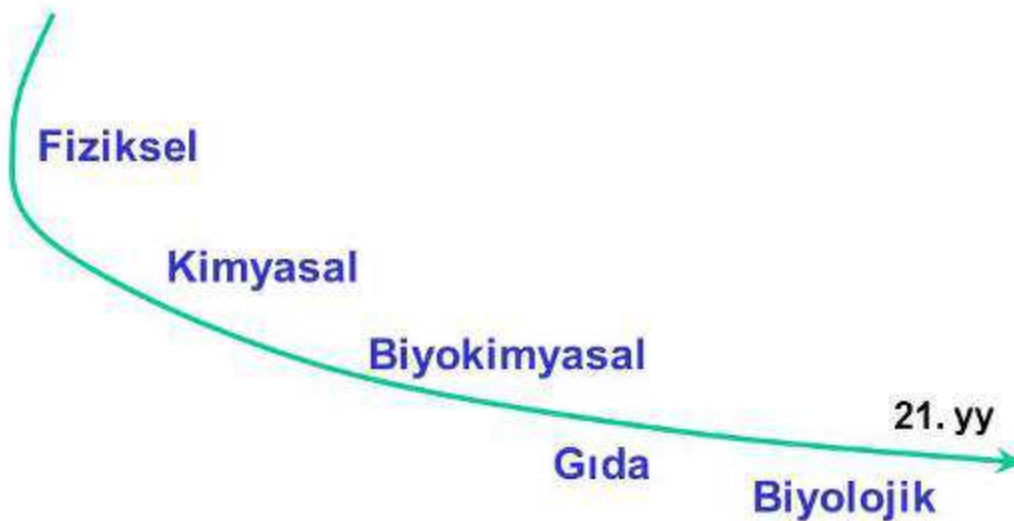
Sürekli iyileştirme/geliştirme için çabala

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 8

Neyi ölçmeye çalışıyorsunuz?
Ölçülen büyüklüğünüz ne?



27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 9

Laboratuvar müşteriye sonuç sağlar

$$\text{Sonuç} = \text{Değer} \pm \text{belirsizlik}$$

Önemsiz?

- Belirsizlik → sonucun kendine has güvenilirliğini ifade eder
- ISO-GUM → Belirsizliğin tahmin edilirken kullanılan genel bir yoldur
- Metroloji Terimler Sözlüğü, VIM → Birleşik terminoloji

Kimyada Metroloji

Geleneksel

- Ölçümleri yerel ölçüm standartlarına izlenebilir kılmak yeterlidir
- Her sektör güvenilirliğini nasıl ifade edeceğine kendisi karar verir
- Ölçümleri tekrar etme işlemi ihtiyaç duyulan **bütün** bilgiyi sağlar

Yeni

- ✓ İzlenebilirliği ifade et, tesbit et ve kanıtla
- ✓ GUM belirsizliği
→ bütün sektörler için standardize edilmiş yaklaşım
- ✓ Ölçümleri tekrar etme işlemi ihtiyaç duyulan bilginin **bir bölümünü** sağlar

1. Analitik Kimyanın temelleri ile bağlantılıdır
2. Kaliteli ölçüm sonuçları elde etmek için ihtiyaç duyulmaktadır
3. Ölçüm yapan **her** bir laboaratuvarın sorumluluğudur

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 12

Kimyasal Metrolojiye karşı Fiziksel Metroloji

MiP : Çoğu zaman doğrudan ölçümlere dayanır,

→ büyük ölçüde “**örnekten bağımsız**”dır
(uzuluk, kütle, sıcaklık, ...)

MiC : çeşitli faktörler sonuçların kalitesini etkiler

→ fazlasıyla “**örnek bağımlı**”dır

Cd derişimi ...

- ✓ deniz suyunda
- ✓ toprakta
- ✓ kanda
- ✓ bebek mamasında

Fark

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 13

MiP : Ölçüm = büyüklüğü karşılaştırma (sıcaklık),
⇒ bir birimle ilişkilendir (mesela m, K)

Temel Etki (Impact): (cihaz) kalibrasyon

Benzerlik

MiC : Kimyasal Ölçüm =
analitin büyüklüğünü karşılaştırma (sütte [DDT]),
⇒ bir birimle ilişkilendir (mol/kg; mg/kg)

Temel/büyük etki:
Örnekleme, DDT özütlemesi (Ekstraksiyon),
kalibrasyon çözeltileri, matriksin sindirilmesi ve
(cihaz) kalibrasyonu

Temel Sözlük

- 'Ölçüm'* : bir büyüklüğün değerinin tespit edilmesi/belirlenmesi
'Ölçülen büyüklük' (Measurand) : ölçmek istediğiniz şey
'Analit' (Analyte) : ölçtüğünüz bileşen, tür
'Model' : sonuç değerini hesaplamada kullandığınız denklem (Her zaman bir tane kullanırsınız!)

Bu model gerçeğin yaklaşık olarak yansıtılmasıdır.

* Bu terimlerin tam olarak tanımları Metroloji Terimleri Sözlüğü'nde,
VIM, 2007'de bulunabilir.

Büyükölük	Analit	Ölçülen Büyükölük	Birim	Ölçüm Skalası
kütle oranı, w	DDT	w(DDT) in soil	ng kg ⁻¹	SI
kütle Derişimi, γ	Pb	$\chi(\text{Pb})$ atık suda	ng L ⁻¹	SI
sayım	E. Coli	birim alanda E.Coli sayısı	m ⁻²	SI
enzim aktivitesi	amilaz	A (amilaz)	$\frac{\text{Kat}(\text{Katil})}{\text{mol s}^{-1}}$	SI
pH	H ₃ O ⁺ ionları	Su $a(\text{H}_3\text{O}^+)$	pH birimi	pH skalası
bağıl sertlik	sertlik	Mohs sertliğı	Mohs sertlik birimi	Mohs sertlik skalası
oktan sayısı	Anti-vurma davranışı	oktan sayısı	RON	oktan sayısı skalası

Kimyada ölçümler şunları içerir...

- ☒ Laboratuvarda Örnek Hazırlama
(alt örnekleme, çözünürleştirme, önzenginleştirme, ayırma, seyreltme...)
- ☒ Kalibrasyon,
- ☒ Ölçümler (Enstrumental)
- ☒ Veri değerlendirme
- ☒ Kritik veri hesaplamaları
- ☒ Sonuçların raporlanması: değer \pm belirsizlik

Örnek saklama ve hazırlama işlemlerine dikkat edilmelidir!

- 💣 İddia gösterilmiş bir kanıt değildir!
- 💣 Sadece sistemlere ve işlemlere bakmayın
(kalite yönetim sistemi, yazılı standartlar
gibi), aynı zamanda **SONUÇLAR**'a da bakın

YANLIŞ Çıkarımlar

- Laboratuvarınızda kalite yönetim sistemi kullanırsanız, **otomatik olarak** daha iyi kalitede sonuçlar elde edersiniz...
- Yazılı standartlar kullanırsanız, **otomatik olarak** daha iyi kalitede sonuçlar elde edersiniz...
- CRM kullanırsanız, **otomatik olarak** daha iyi kalitede sonuçlar elde edersiniz...

daha iyi kaliteli kimyasal ölçüm sonuçlarına giden yolda
... bazı basite indirilmiş kavramlar!



EC Directive 2001/22
EC Regulation 2676/90
EC Regulation 466/2001

⇒ üst sınır değeri $0.2 \text{ mg Pb kg}^{-1}$

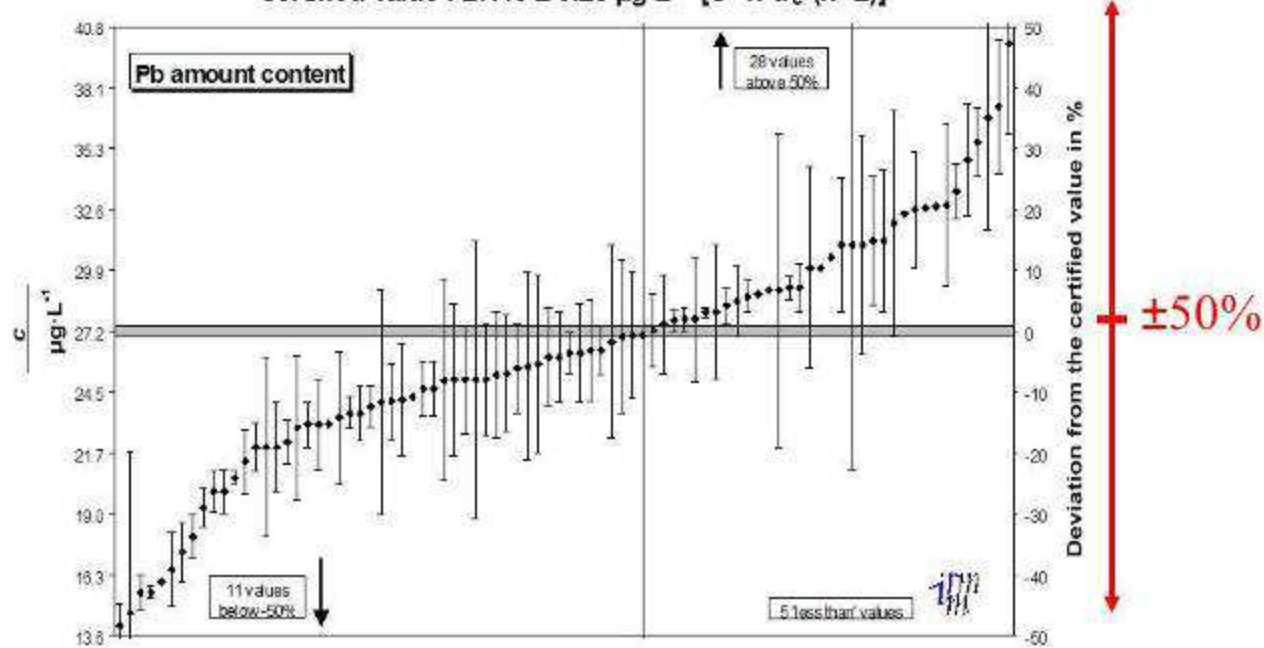
27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 20

IMEP- 16: Pb in wine

Certified value : $27.18 \pm 0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [$U=k\cdot u_c$ ($k=2$)]

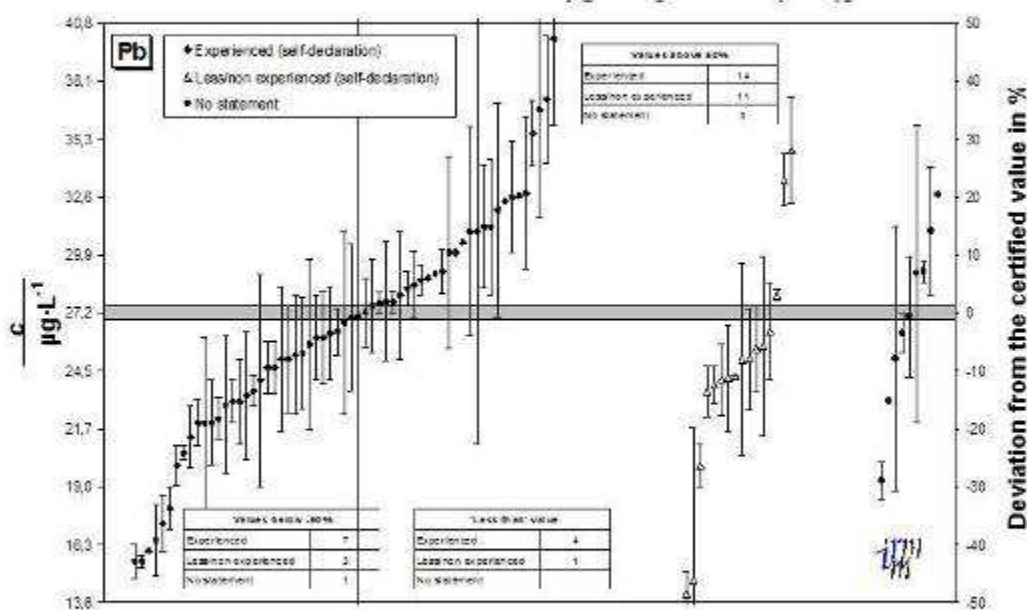


Results from all participants

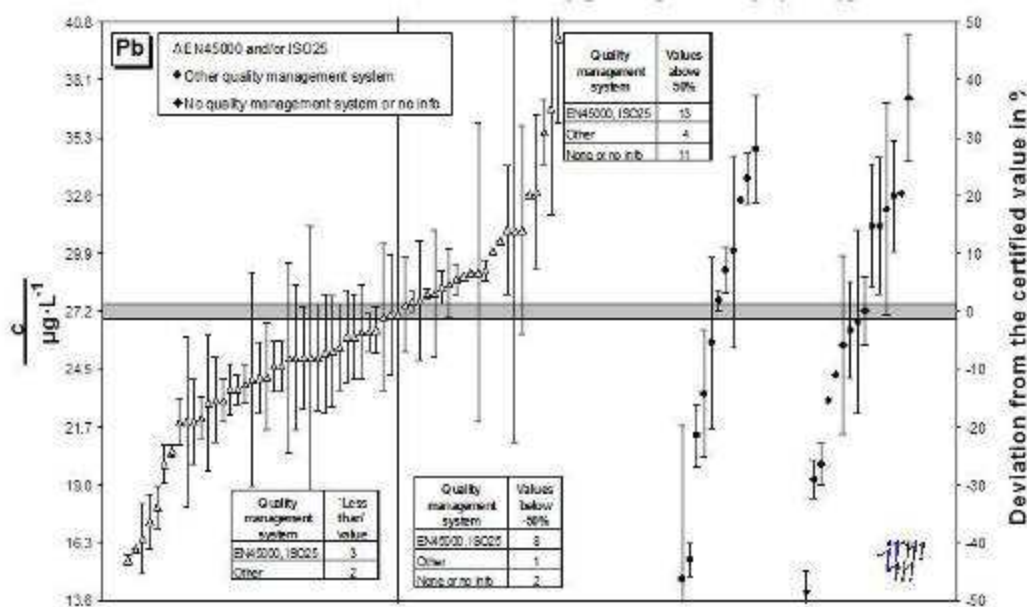
27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

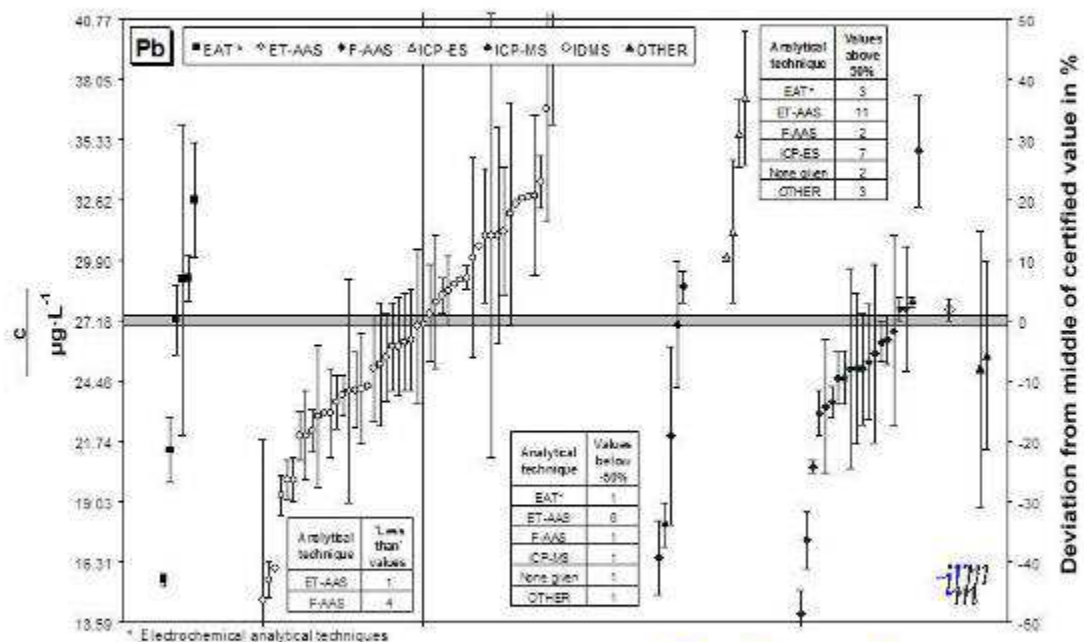
Slide 21



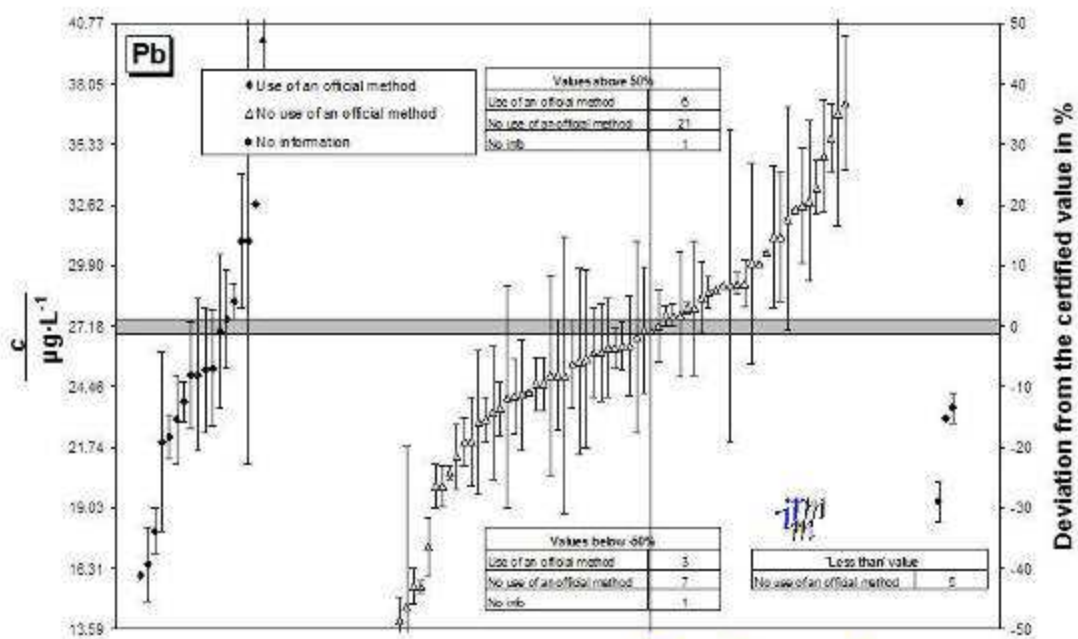
Fark yok



Fark yok



Fark yok



Fark yok

- Her türlü ölçüme (kimya da dahil) uygulanabilecek bazı temel kavramlar vardır.
- Bunun ölçüm ile ilgili bilim insanlarının kendilerini nasıl organize ettikleri üzerine etkileri/sonuçları vardır (tercihen sektörel bazda olmayan seviyede)
- Bir laboratuvarın organizasyon olarak beraber hareket etme ihtiyacı vardır.
- Bir iddiayı geçerliliğini göstermek için deneysel kanıtlarla hiçbir şey yarışamaz (iddiaların doğruluğunun gösterilmesi için deneysel bulgular en kuvvetli kanıttır.

Yönetim Şartları

- Personel Eğitimi/deneyim
- Doküman kontrolü
- Kayıtların kontrolü
- Cihaz kabulü
- Sorumluluklar

Teknik Şartları

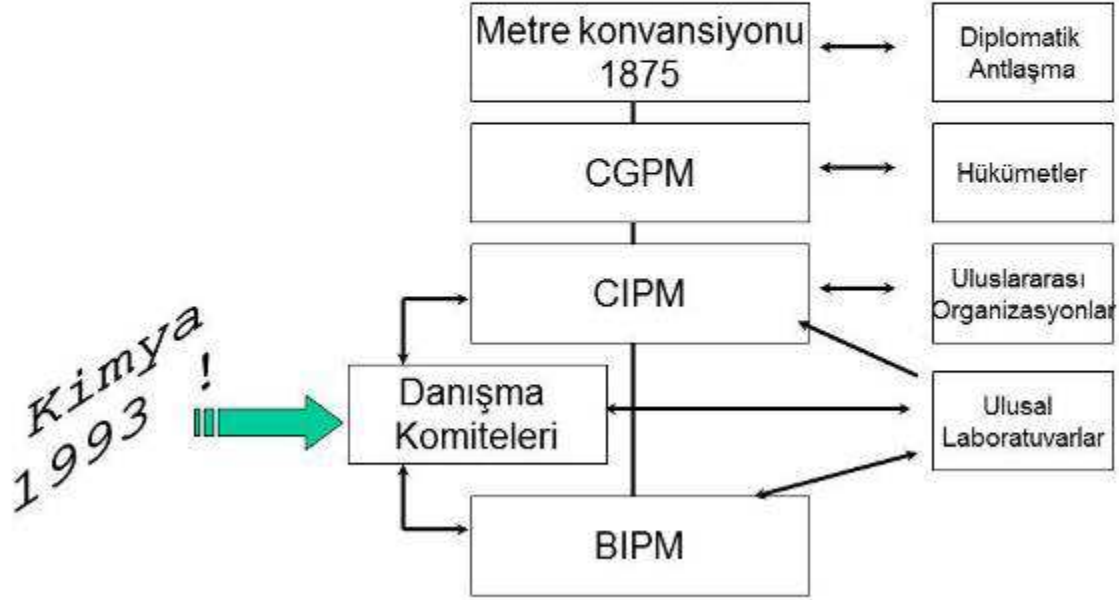
- Geçerli kılınmış prosedürler
- CRM'lerin kullanımı
- Belirsizlik bütçesi
- Cihaz kalibrasyonu
- Sonuçların izlenebilirliği
- Laboratuvarlararası karşılaştırmalar

- ✓ Uygun ölçüm sistemini seçin
geçerli kılınmış bir ölçüm prosedürü alın
ve ispat edin/doğruluğunu gösterin
- ✓ Ölçüm sistemini doğru şekilde tanımlayın
(ölçüm denklemi)
- ✓ Sonuçlarınızın izlenebilir olduğu referansı
tanımlayınız ve izlenebilirliğin ne şekilde
sağlandığını belirtin
- ✓ Sonuçların belirsizliğini hesaplayın
- ✓ Uygun CRM'leri seçiniz ve uygun olarak kullanınız

- Metroloji organizasyonları tarafından dünya genelinde bir girişim/teşebbüs
- Metre Anlaşması (Metre Convention) altında
- Global yaklaşım: Genel bir sistem kurulması
(sektörlere göre ayrı-ayrı yerine!)

Metroloji: ölçüm temelleri/beceriler üzerine
tekrar vurgu yapma !

Ölçümlerin uluslararası ölçekte organizasyonu



27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 30

The Mutual Recognition
Arrangement/Karşılıklı Tanınma
Anlaşması (MRA)

Endüstrileşmiş ülkeler işe koyuldu:

*'bir defa ölçüm,
bütün ölçümler
her yerde kabul görsün'*

[CIPM'de imzalandı, Paris (Ekim 1999)]

Söylemesi kolay, gerçekleştirilmesi zor

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 31



www.bipm.fr
**Web sayfasından
indirilebilir**

Mutual recognition
of national measurement standards
and of calibration and measurement certificates
issued by national metrology institutes

Paris, 14 October 1999

Comité international des poids et mesures
Bureau international des poids et mesure
Organisation intergouvernementale de la Convention du Mètre

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 32

http://www.bipm.fr/enus/8_Key_Comparisons/welcome2.html

Mutual Recognition Arrangement (MRA)
JRCB and BIPM key comparison database

At a meeting held in Paris on 14 October 1999, the directors of the national metrology institutes (NMIs) of the 33 Member States of the Metre Convention and representatives of two international organisations signed a **Mutual Recognition Arrangement (MRA) for national measurement standards and for calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes.**

This Mutual Recognition Arrangement is a response to a growing need for an open, transparent and comprehensive scheme to give users reliable quantitative information on the comparability of national metrology services and to provide the technical basis for a wider agreement negotiated for international trade, commerce and regulatory affairs.

To date (2007) the CIPM MRA has been signed by the representatives of 67 institutes – from 45 Member States, 20 Associates of the CGPM, and 2 international organizations – and covers a further 115 institutes designated by the signatory bodies.

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 33

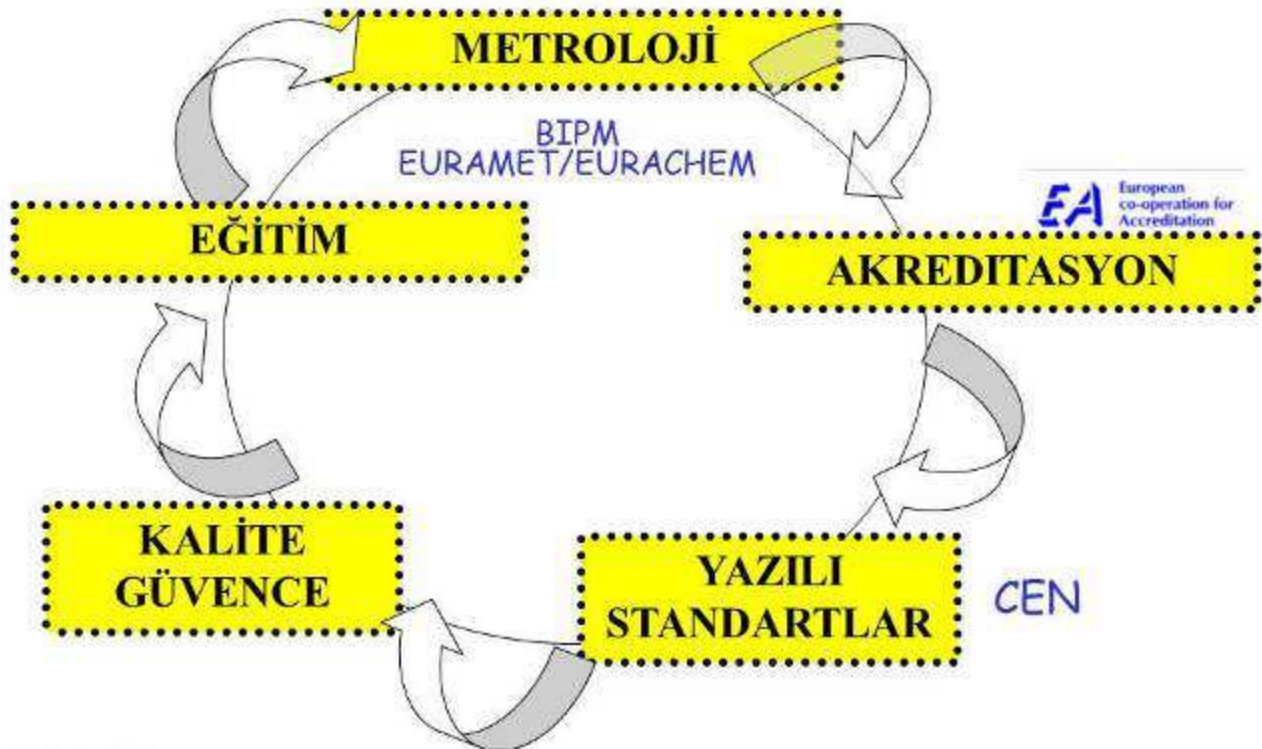
- Ulusal Ölçüm Enstitüleriniz.
(ve onların kimyasal ölçümlerdeki ortakları)
- Bölgesel Metroloji Oragnizasyonları
(EUROMET, SIM, APMP ...)
- ☒ İzlenebilirliğin yayılması için kullanılmak üzere hazır ürünleri sağlar (CRM veya referans ölçüm üzerindeki bir değer gibi)
- ☒ Organize bir ağ oluşturur (www.euromet.org gibi)
(bilgi için bağlantı kurulabilir)
- ☒ Şeffaflık: ölçüm kabiliyetlerini belgelendirmeye ve göstermeye ihtiyaç vardır.

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 34

Büyük Zorluk
BİRLİKTELİĞİN SAĞLANMASI



27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 35

1) Sorular?

2) Modül Değerlendirme

27 luglio 2009
© European Communities, 2003-2010

MiC-2.2

Slide 36

Telif Hakkı

© Avrupa Topluluğu, 2003-2007

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 37

3.2 Traceability of measurement results in Turkish



Ölçüm Sonuçlarının İzlenebilirliği

© European Communities, 2003-2010



Amaç

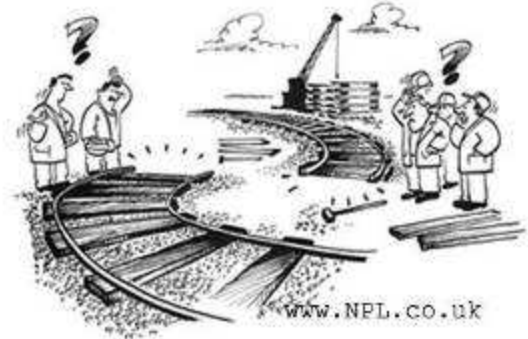
- İzlenebilirlik kimler için tasarlanmıştır?
- Konu ile ilgili öğrenebileceğimiz neler vardır?
- Neden (hangi durumlarda) gereklidir?

- İzlenebilirlik nedir ?
- Neden ihtiyaç duyarız ?
- İzlenebilirliği nasıl sağlarız ?
- İzlenebilirliği nasıl kanıtlarız ?

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 4



Geçerli Kılma (metot amaca uygun)



İzlenebilirlik
(sonucum ortak bir referans ile kıyaslanabilir)

Belirsizlik bütçesi
(sonucu ne kadar iyi biliyorum)

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 4

- ✗ Örneğin laboratuvar içindeki izlenebilirliği veya
- ✗ bir belgenin bir sıra izlenerek doldurulmasından

bahsetmiyoruz.

- Ölçüm sonucunun,
örn. içme suyundaki kurşun konsantrasyonunun
(mg/L) veya
- referans değerlerin,
örn. bir referans maddenin referans değerinin
izlenebilirliğinden bahsediyoruz.

- ✗ Bir metoda değil, metot ile elde edilen *ölçüm sonucuna* uygulanır.

Seçilmiş bir referansa

örneğin, bir referans maddenin sertifika değerine
örneğin, bir SI biriminin tanımına
göre izlenebilirlik.

- ✗ bir enstitüye göre değil,
enstitü tarafından üretilmiş sonuç veya değere
- ✗ bir kalibrasyon aracına (örn. kullanıma hazır biyokimyasal
kitlere) göre değil,
kalibrasyon aracının referans değerine
göre izlenebilirlik.....

Metrolojik izlenebilirlik her biri ölçüm **1**
belirsizliğine katkıda bulunan bir seri **2**
kalibrasyon aracılığı ile belirlenmiş bir **3**
referans değere ilişkilendirilmiş ölçüm **4**
sonucunun özelliğidir.

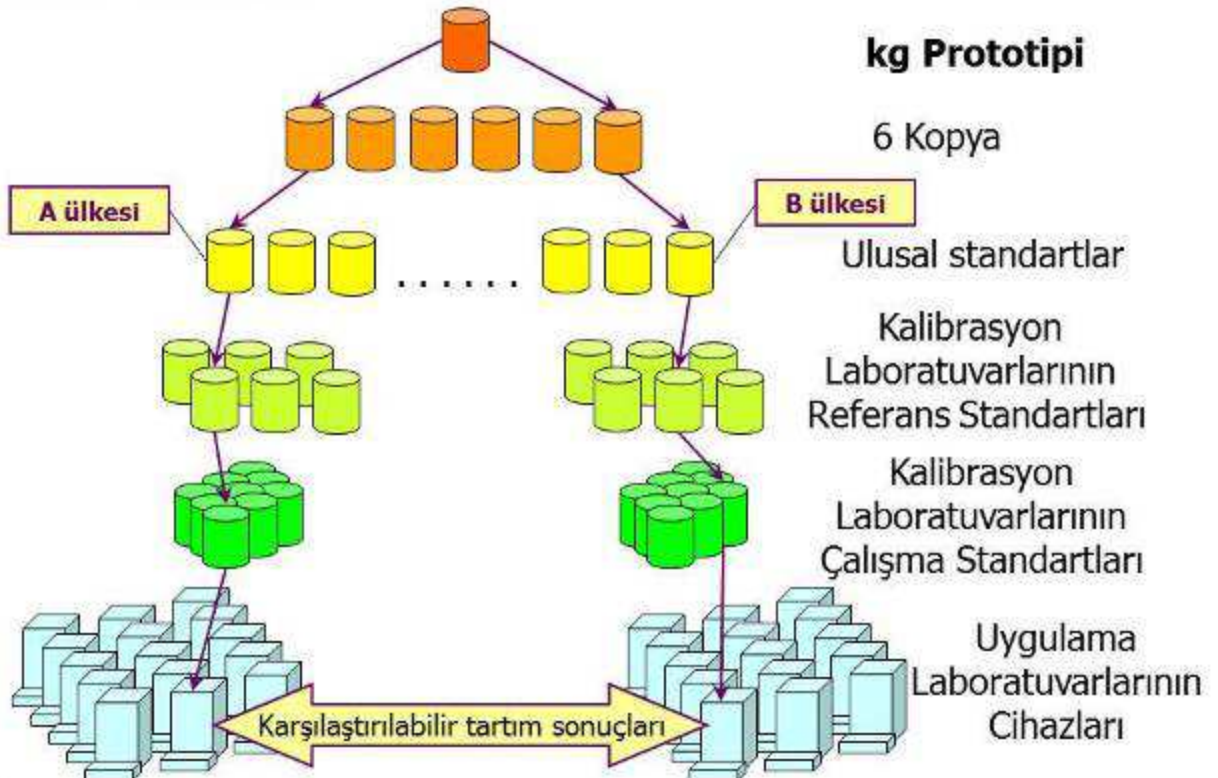
[VIM3, 2.41]

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 7

Kütle ölçümlerinin izlenebilirliği



10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 8

Ortak bir referansa göre izlenebilirlik
ölçüm sonuçlarının karşılaştırılabilirliği
açısından büyük önem taşımaktadır.

Karşılaştırma: Farklı laboratuvarların ölçüm sonuçlarını karşılaştırabilmek için, bu sonuçların güvenilir olması ve ortak bir referansa izlenebilir olması gerekir. Bu, yasal veya ekonomik kararlar verileceğinde (örneğin, limit değerini aşımı, bir madenin en değerli kısmı) oldukça önemlidir.

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

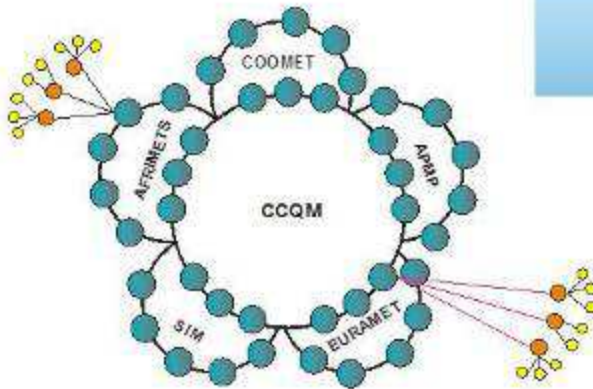
İzlenebilirlik-4

Yansı 9

Uluslararası İzlenebilirlik



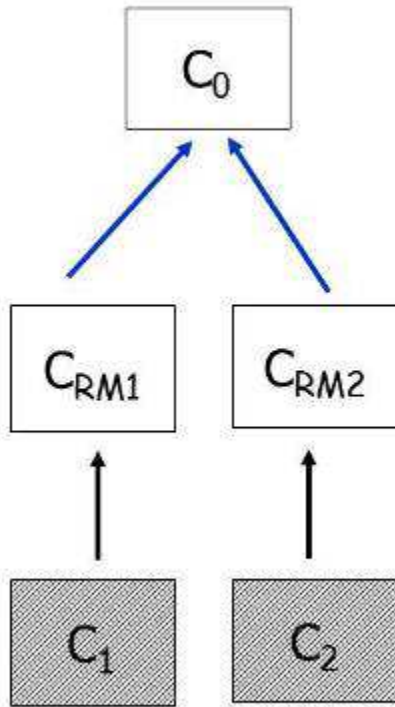
[Kısaca Metroloji, 2008]



10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 10



Evet, ortak bir referans ile.

C_1 ve C_2
karşılaştırılabilir mi?

Ölçüm sonuçları, ancak aynı birim (ölçüm skalası) ile ifade edilirlse anlamlı bir şekilde karşılaştırılabilirler.

- SI birimleri (*m, kg, s, A, K, mol, cd*) veya birleşimleri
- Üzerinde hem fikir olunmuş en iyi referans (SI birimi değil ise), örn.:

- ✓ isotop ölçümleri için delta ölçeği
- ✓ pH ölçeği
- ✓ oktan sayısı ölçeği (petrol türevi yakıtlar için)
- ✓ CIE renk ölçeği (bir rengin parlaklığının spektrofotometrik ölçümü için)

Analit: Ölçüme konu olan nesne [GLP]

ölçülecek madde, *örn. kolesterol*

Ölçülen büyüklük: Ölçüme konu olan özel nicelik [VIM 2.6]

örn. Serum içerisindeki kolesterol derişimi

- **Geçerli kılma ve izlenebilirlik** birbirleri ile bağlantılıdır geçerli kılma izlenebilirliği kanıtlamanın bir parçasıdır.
- **İzlenebilirlik ile Belirsizlik** birbirlerine bağlantılıdır *karşılaştırma zinciri & belirsizlik açılımı*

Nicelik	Analit	Ölçülen Büyüklük	Birim	Belirlenmiş referans
Kütle kesri w	DDT	$w(\text{DDT})$ toprakta	ng/kg	SI
derişim c	Pb	$c(\text{Pb})$ atık suda	ng/L	SI
sayı	E. Coli	Birim yüzey için E.Coli sayısı	m^{-2}	SI
aktivite	amilaz	A (amilaz)	Katal	SI
pH	H^+ iyonları	$a(\text{H}_3\text{O}^+)$ atık suda	pH birimi	pH ölçeği
Su sertliği	CaCO_3	CaCO_3 derişimi	derece	Suyun sertliği ölçeği
Oktan sayısı		Oktan sayısı	Oktan sayısı	Oktan sayısı ölçeği

Belirtme
&
Kanıtlama
&
Gösterme

... iddia
... laboratuvarda yaptığım
... nasıl gösterdiğim

... İzlenebilirlik

- model denklemdeki/prosedürdeki **her bir girdi** için izlenebilirliğin kanıtlanması
- uygun standartlarla yapılan **kalibrasyonlar** ile izlenebilirliğin kanıtlanması

için izlenebilirlik

Kalibrasyon:

belirli koşullar altında, **ilk adımda** ölçüm standartları ile **ölçüm belirsizliği hesaplanmış, nicel değer** ile buna karşılık gelen belirsizliği tespit edilmiş bir **belirteç arasında ilişki** kurar ve **ikinci adımda** bu bilgiyi kullanarak **belirteçten ölçüm sonucuna giden ilişkiyi** kurar.

[VIM3 2.39]

Kalibrasyon izlenebilirliği belgelenmiş ve belirsizliği yeterince küçük olan referans standartlar ile yapılmalıdır.

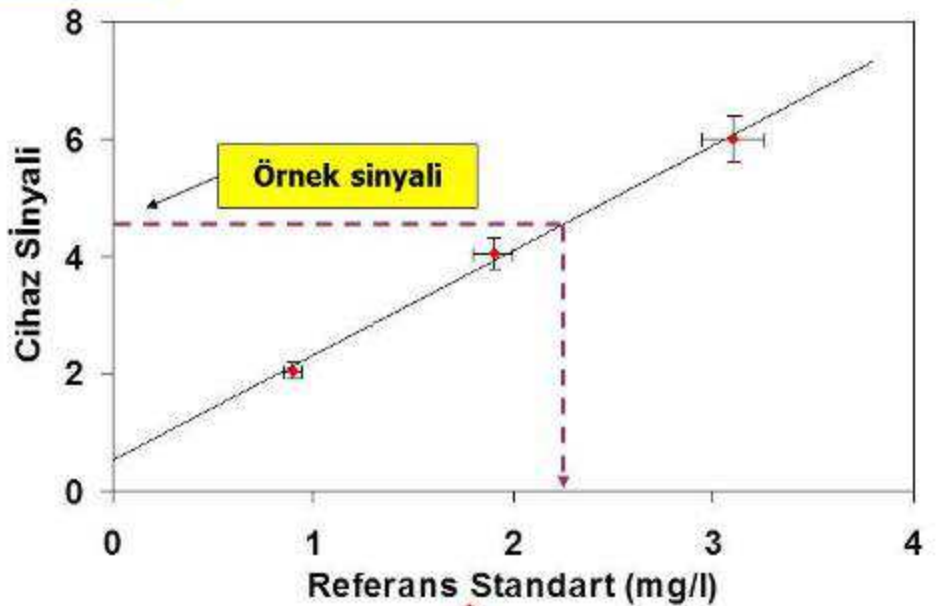
10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 17

Sonuç, Referans Standart değerine izlenebilirdir

Örnek hazırlama?



10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 18



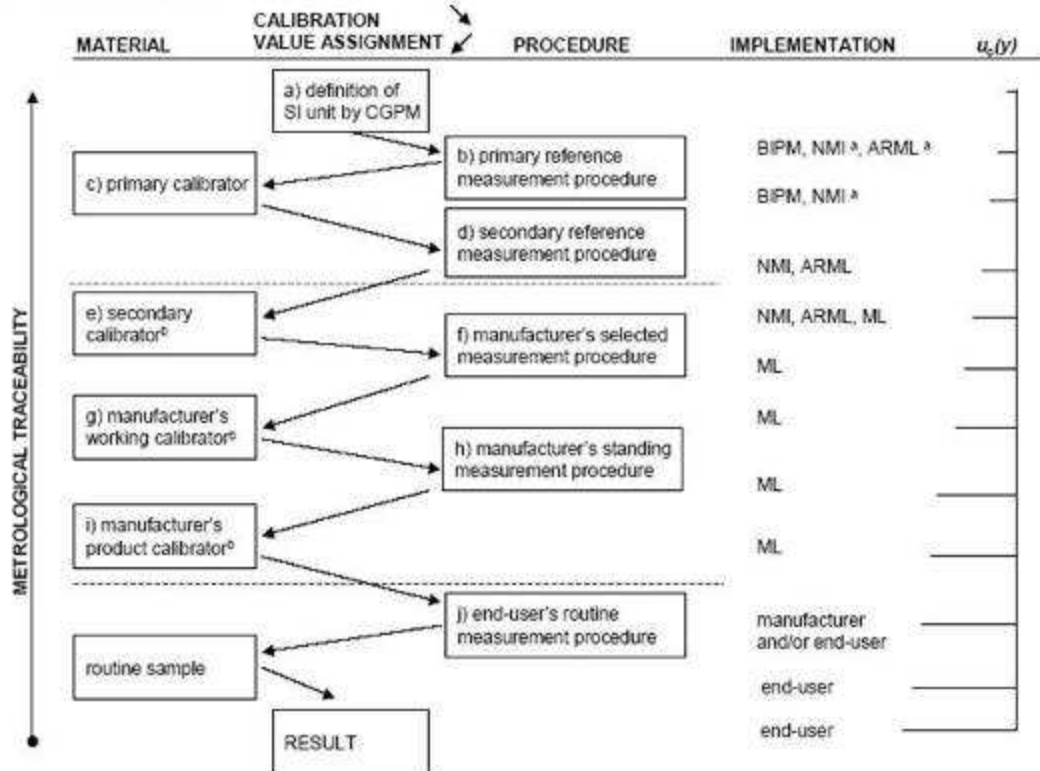
[ILAC-G2:1994]
Ölçümlerin İzlenebilirliği

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 19

ISO 17511'e göre
klinik uygulamalarda izlenebilirlik



10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 20

① Ölçülen büyüklüğü belirt

② Uygun bir

- ölçüm prosedürü
- model denklem

seç

③ (Geçerli kılmada):

- model denklemin yeterliliğini (tüm etki niceliklerinin dikkate alındığını)
- ölçüm koşulunun yeterli olduğunu

④ Her bir etki niceliğinin izlenebilirliğini kanıtla

- uygun referans standartlar seç
- bu standartları kullanarak kalibrasyon yap

⑤ Belirsizliği değerlendir

[bakınız EURACHEM/CITAC Guide, 2003]

10 February, 2010

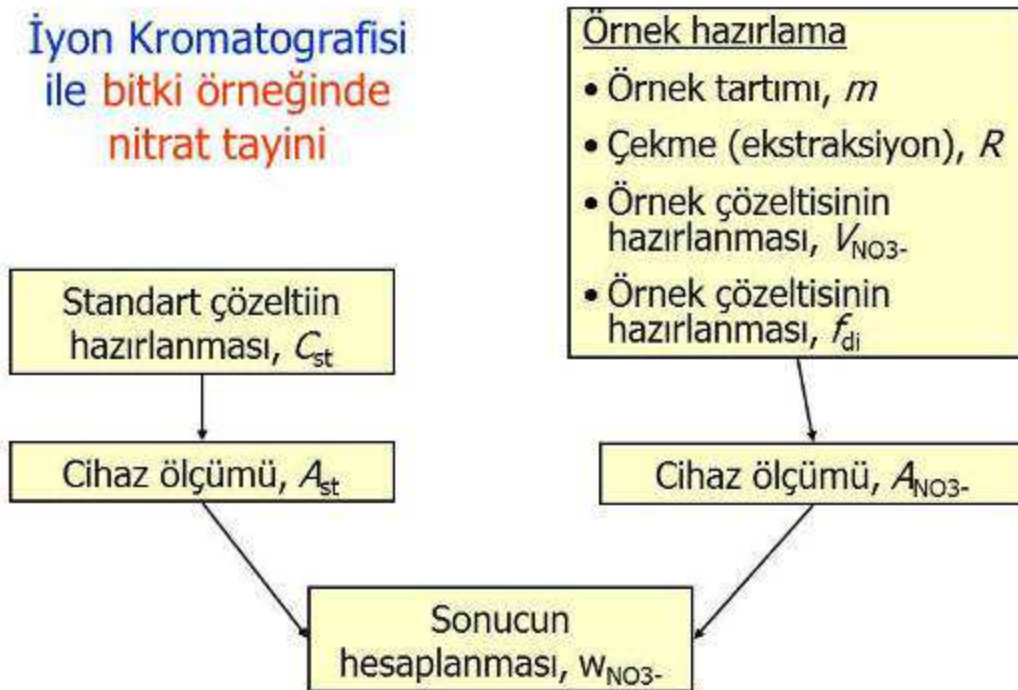
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 21

Ölçülen Büyüklük, Ölçüm prosedürü ① ②

İyon Kromatografisi
ile bitki örneğinde
nitrat tayini



10 February, 2010

© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 22

$$w_{\text{NO}_3^-} = \gamma_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

- $w_{\text{NO}_3^-}$ *örnekteki nitrat içeriği (mg g⁻¹)*
 γ_{st} *standart çözeltideki nitrat derişimi (mg L⁻¹)*
 $A_{\text{NO}_3^-}$ *örnek çözeltisi için sinyal şiddeti (mS s)*
 A_{st} *standart çözelti için sinyal şiddeti (mS s)*
 $V_{\text{NO}_3^-}$ *örnek çözeltisinin hacmi (L)*
 m *kurutulmuş örneğin kütlesi (g)*
 f_{di} *seyreltme faktörü (birim: 1);*
 R *geri kazanım (örnek hazırlama, birim: 1)*

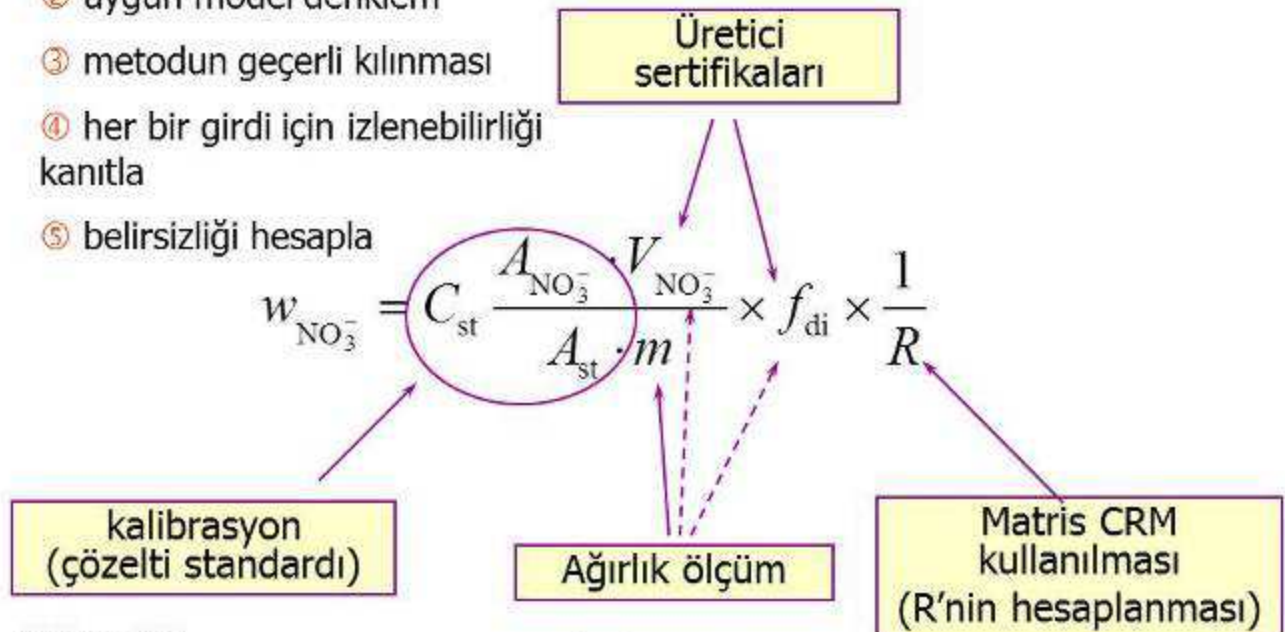
10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 23

İzlenebilirliğin kanıtlanması ④ ⑤

- ① ölçülen büyüklük: bitkilerdeki nitrat içeriği
- ② uygun model denklem
- ③ metodun geçerli kılınması
- ④ her bir girdi için izlenebilirliği kanıtlama
- ⑤ belirsizliği hesaplama



10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 24

**Karşılaştırılabilir sonuçlar mı istiyorsunuz?
İzlenebilirliklerini gösterin!**

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 25

1) Sorular ?

2) Sunum Değerlendirmesi

10 February, 2010
© European Communities, 2003-2010

İzlenebilirlik-4

Yansı 26

Telif Hakkı
© Avrupa Topluluğu, 2003-2009

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.



Tekli Laboratuvarlarda Ölçüm Prosedürünün Geçerli Kılınması

© European Communities, 2003 - 2009



Amaç

- Analitik ölçümün güvenilirliğinin desteklenmesinde **geçerli kılma çalışmalarının rolü**
- ISO/IEC 17025' e göre ölçümün geçerli kılınması prosedürü için **gerekliliklerinin açıklanması**
- **Pratik uygulanmasına** yönelik bilgi vermek

- Tanımlamalar
- Nedir ?
- Neden ihtiyaç duyulur?
- Nasıl yapılır?
- Çıktıları nelerdir?

Geçerli Kılma

özel amaçlı bir kullanım için gerekli şartların yerine getirildiğinin si **teyit edilmesidir** (VIM 3, 2.45)

özel amaçlı bir kullanım için gerekli şartların yerine getirildiğinin inceleme sonucunda **teyit edilmesi ve objektif bir delilin** elde edilmesidir (ISO/IEC 17025)

Doğrulama

gerekli şartların yerine getirildiğine dair **objektif bir delilin** elde edilmesidir (VIM 3, 2.44)

- Analitik gerekliliklerin sağlanması
- Performans karakteristiklerinin tanımlanması
- Ölçüm prosedürünün gerekliliklerinin yerine getirildiğinin kontrol edilmesi
- Amaçlanan kullanıma uygunluğun belirlenmesi

Neden ihtiyaç duyulur? (1)

- Analistin mesleki görevi
 - Amaçlanan kullanıma uygunluğun objektif delilleri olan ölçüm sonuçlarının elde edilmesi
- Yasal Gereklilikler
 - GLP, GMP, direktifler, yönetmelikler...
- Kalite Yönetim Sistemleri, uygunluk değerlendirmesi

ISO 9001, **ISO/IEC 17025, ISO 15189**



Geçerli Kılma (amaca uygun metot)



İzlenebilirlik
(sonucum ortak referanslarla karşılaştırılır)

Belirsizlik Bütçesi
(Sonucu ne kadar iyi biliyorum)

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Süde 7

Hangi prosedürler geçerli kılınmalıdır?(1)

Tüm prosedürler!

Standart metotlar da geçerli kılınmalıdır.

Halihazırda Geçerli kılınmış bir prosedür benim laboratuvarımda “otomatik olarak” çalışır mı?

➤ Hayır, ölçüm prosedürünün sizin laboratuvarınızda doğru olarak uygulandığının teyit edilmesi için delillerin elde edilmesi gereklidir.

- standart olmayan
- laboratuvarda geliştirilen
- standart olan, ancak amacı dışında kullanılan
- modifiye edilmiş standart
- **standart metotlar**

Ölçüm prosedürünün tüm ilgili parametrelerinin incelenmesi gereklidir

Geçerli Kılmanın Kapsamı

- Geçerli kılmanın kapsamı müşteri ihtiyaçları ve aşağıdakiler temel alınarak belirlenir:
 - yanlış analiz sonucu riski
 - yanlış kararın bedeli
 - bilgiye ulaşılabilirlik
 - önceki bilgiler

Neyi geçerli kılmalıyım?

- Prosedürün tamamı
(örnekleme ve örnek hazırlamadan sonucun elde edilmesine kadar)
- Tüm derişim aralığı
(kullanım amacı!)
- Tüm ilgili matriksler

İhtiyaca göre çaba harcanır



Nasıl yapılır?

- Kullanım amacı tanımlanır
- Hangi performans parametrelerinin geçerli kılınması gerektiği ve her parametre için gereklilikler
- Deneysel çalışmalar ve veri değerlendirmede kullanılacak metotlar belirlenir
- Deneysel çalışmalar gerçekleştirilir
- Rapor hazırlanır

- Düzenlemelere uyum
- Son ürünün kalitesi ve üretimin kontrolü
- Karar vericilerin kararları
- Ulusal ve uluslar arası ticaretin desteklenmesi
- Araştırmanın desteklenmesi

Performans parametreleri

Geçerli kılma kontrol listesi

- ☐ Seçicilik
- ☐ Doğrusallık, ölçüm aralığı
- ☐ LOD, LOQ
- ☐ Kesinlik
- ☐ Gerçeklik
 - ☐ Geri Kazanım
- ☐ Sağlamlık

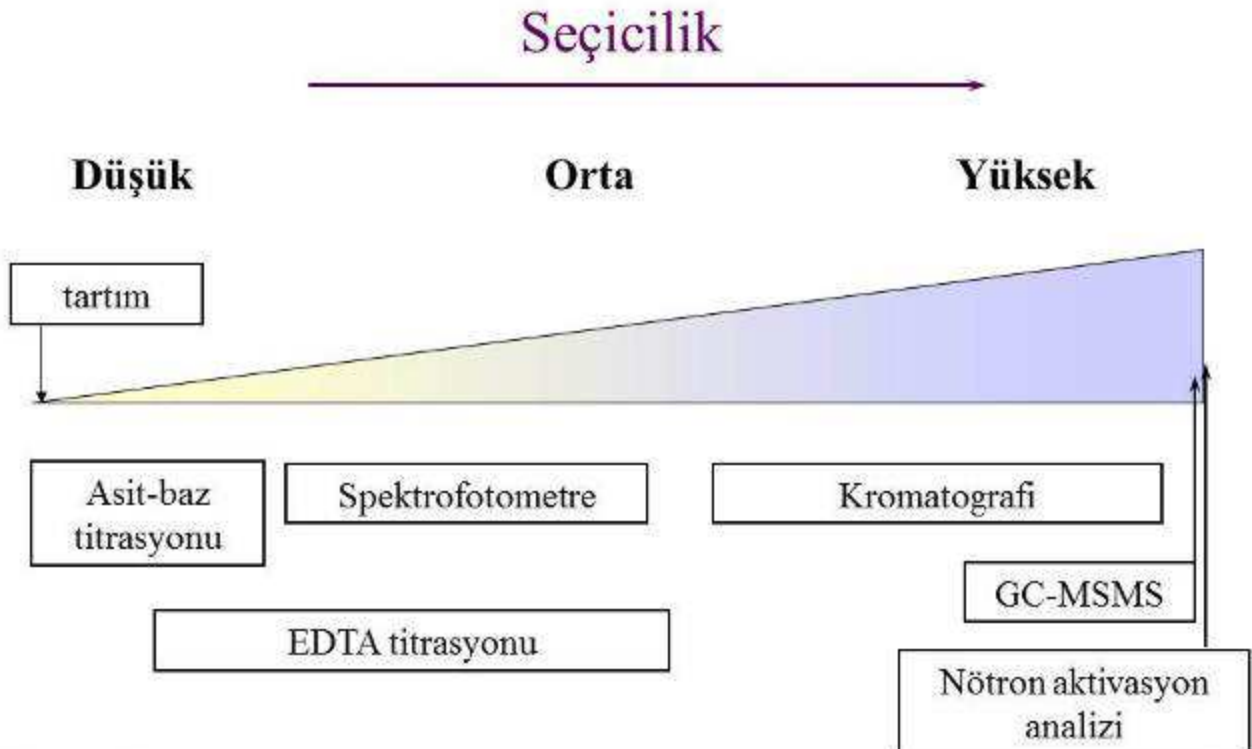
- Bir ölçüm prosedüründe kullanılan **ölçüm sisteminin** bir özelliğidir. **Ölçüm sistemi** birbirinden bağımsız olarak bir veya daha fazla analit için ölçüm sonucu üretiyor olabilir. Bu ölçülen büyüklüklerin birbirinden ve ortamdaki diğer bileşenlerden bağımsız olarak ölçülebildiğinin incelenmesidir. (VIM 3, 4.13)

30 September 2009
© European Communities, 2003 - 2009

Validation 3

Slide 15

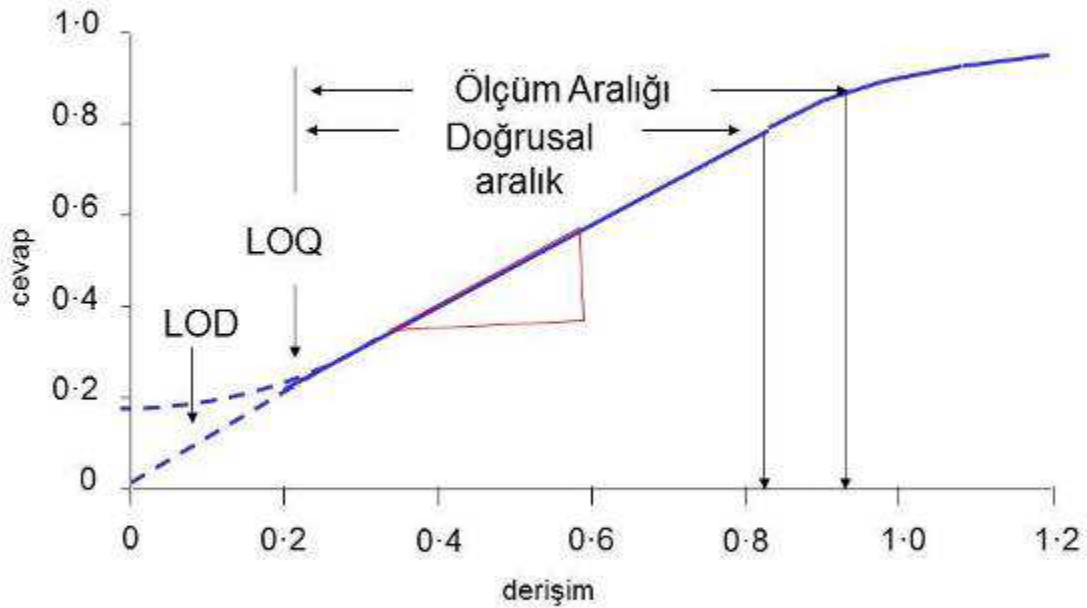
Seçicilik (2)



30 September 2009
© European Communities, 2003 - 2009

Validation 3

Slide 16



30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 17

Limitler...
Algılama (LOD)
Tayin (LOQ)

'Blank'

- enstrümental
- Numune ön işlemi
(örn. Parçalama işlemi sırasında kontaminasyon, saflaştırma)

Kalibrasyon denklemi:

(Sinyal) $y = b_0 + b_1 \times c$

$Y_{LOD} = Y_{bl} + 3 s_{bl} \rightarrow c(LOD) = (y_{LOD} - b_0) / b_1$

$Y_{LOQ} = Y_{bl} + 10 s_{bl} \rightarrow c(LOQ) = (y_{LOQ} - b_0) / b_1$

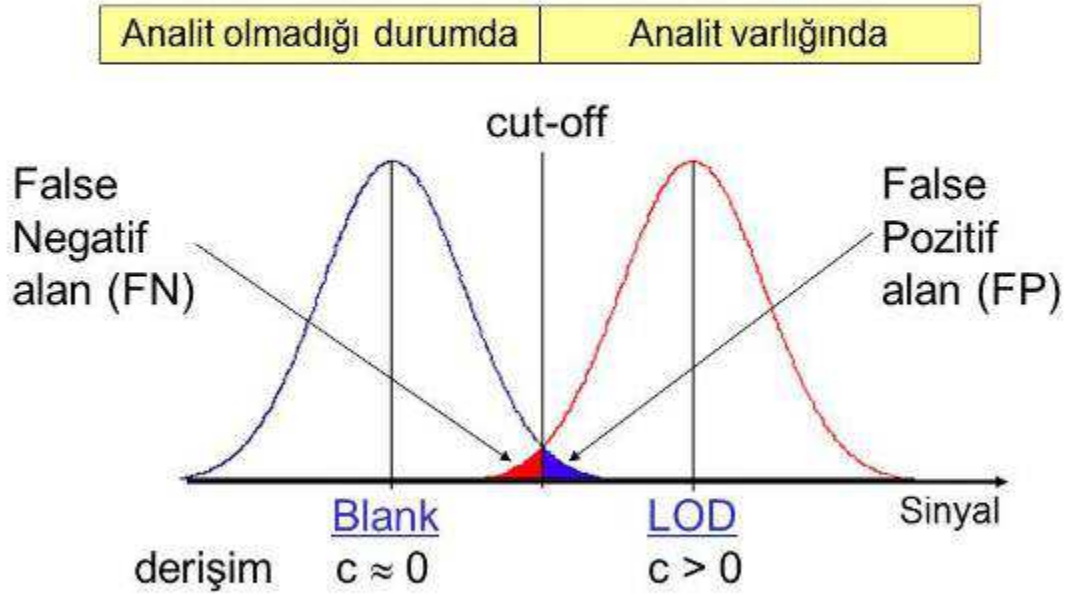
Y_{bl} = 'blank' in sinyali;

s_{bl} = 'blank' in sinyal olarak standart sapması

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 18



- Ölçüm sonucu ile doğru değer arasındaki yakınlık (VIM 3, 2.13)
- İki bileşeni vardır, **kesinlik** ve **gerçeklik**
- Sistemik ve Rastgele Hata ile ilgili bilgi verir
- Doğruluğun genel ifadesi ölçüm belirsizliğidir

- Aynı ölçüm koşulları altında gerçekleştirilen, aynı ölçülen büyüklüğe ait birbirini izleyen ölçüm sonuçları arasındaki yakınlık derecesidir. Bu koşullar, tekrarlanabilirlik koşulları olarak alınır (VIM 3, 2.15)
- Rastgele hata ile ilgili bilgi verir, ve genellikle tekrar ölçümlerinin standart sapmasının beyanıdır.
- Üç seviyede değerlendirme:
 - Tekrarlanabilirlik (laboratuvar içi)
 - Orta seviye kesinlik (laboratuvar içi yenidenüretilebilirlik)
 - Yeniden üretilebilirlik (laboratuvarlararası)

- Referans değer ile tekrar ölçümlerinin ortalamasının arasındaki yakınlık derecesidir (VIM 3, 2.14)
- Sistemik Hata hakkında bilgi verir ve hatanın diğer bir ifadesidir (bias).
- Gerçekliğin belirlenmesi:
 - CRM
 - RM
 - Referans metot
 - Spiked numuneler
 - Yeterlilik testi sonuçları

Ölçüm prosedürünün doğruluğunun ölçüsüdür.

$$R = \frac{\text{ölçümdeğeri}}{\text{referansdeğer}}$$

Referans bir değer gerekir:

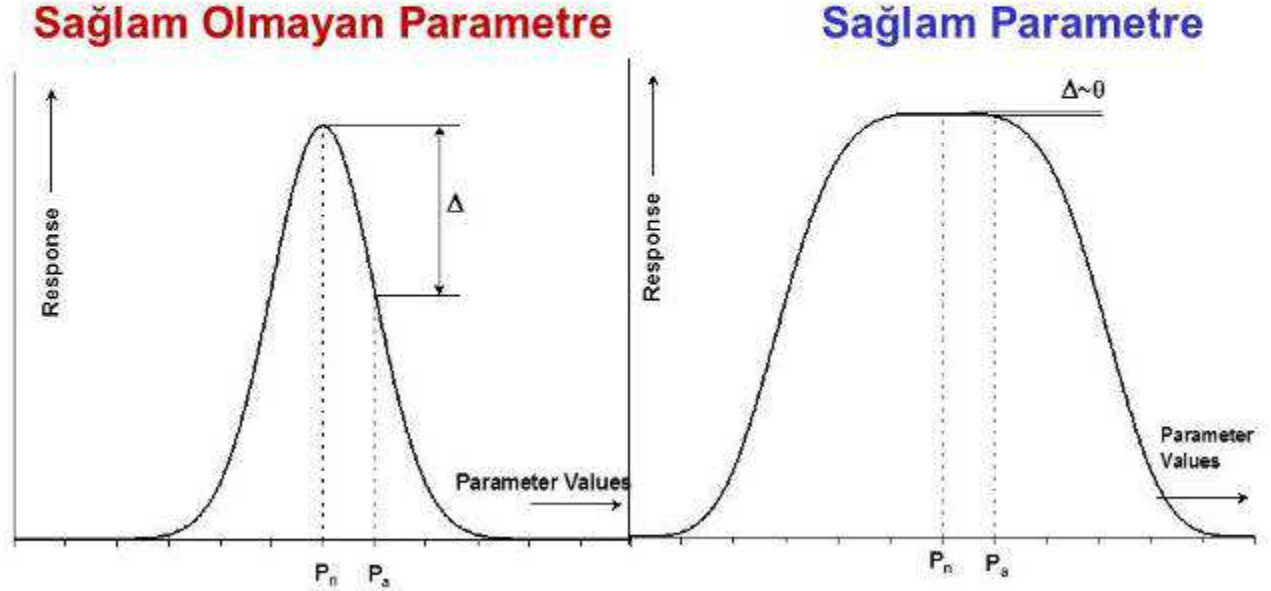
- CRM $R = \frac{C_{\text{ölçülen}}}{C_{\text{CRM}}}$

- saf bileşenin ilave (spike) edilmesi $R = \frac{C_{\text{ölçülen}} - C_{\text{matriks}}}{C_{\text{spike}}}$

geri kazanım (R) 1' e ne kadar yakınsa hata o kadar küçüktür

Ölçüm prosedürünün sağlamlığı, prosedürde tanımlanan deneysel koşullarda küçük değişiklikler yapıldığında sonucun değişmesine karşı direncidir. (IUPAC, 2002)

Metot prosedüründe deneysel parametreler için ölçüm sonucunu belirgin miktarda değiştirmeyecek limitler tanımlanmalıdır.



30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 25

Performans Kriterleri

- Belirli bir sektör için hazırlanmış rehberler
- Standart metotlar
- Yasal gereklilikler
- Teknik kriterlere uyma
- Müşteri isterleri

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 26

Deneylerin gerçekleştirilmesinden önce aşağıdakilerin tanımlanması gerekir:

- Seçilen ölçüm prosedürünün gerekliliklerinin gözden geçirilmesi
- Deneylerin kapsamı
- CRM seçimi ve kullanımı
- Cihazlar
- İstatistik kullanımı
- Deneyleri gerçekleştirecek ve sonuçları değerlendirecek personel

- Geçerli kılma deneysel çalışmaları prosedürün uygulanmasındaki koşullar ile aynı olmalıdır
 - analit, matriks, derişim aralığı, cihaz, laboratuvar, personel
- Geçerli kılma deneyleri her zaman maliyet, risk ve teknik imkanlar arasındaki denge kurularak yapılmalıdır.

Geçerli Kılma Raporu

- Metot/prosedürün tanımlanması
- Geçerli kılma sonuçları (elde edilen sonuçlar ile performans kriterlerinin karşılaştırılması)
- Amaçlanan kullanıma uygunluğun beyanı

Prosedür şartları

Prodedür:

Kadmiyum içeriğinin (GF-AAS) e göre ölçümü, mikrodalga parçalamasından sonra

Ölçülen:

Gıda ürünlerinde toplam kadmiyum konsantrasyonu

Matriks:

Gıda ürünleri

Kaynak Metot:

Geliştirilen iç metot

Kullanım amacı:

Gıda numunelerinin taranması

Kalibrasyon:

Standart/kalibrasyon çözeltileri beyan edilmiş belirsizlik değerleri ile uluslararası standartlara izlenebilirlik

- ☐ doğrusallık,
- ☐ çalışma aralığı
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ geri kazanım
- ☐ tekrarlanabilirlik,
- ☐ laboratuvar içi kesinlik (yenidenüretilebilirlik)

$r^2 = \geq 0,995$
 $1 - 5 \text{ ng g}^{-1}$
 0.5 ng g^{-1}
 1.0 ng g^{-1}
 $(100 \pm 10) \%$
 $s_r = \leq 10 \%$ at 1 ng g^{-1}
 $s_{RW} = \leq 20 \%$ at 1 ng g^{-1}

- ☐ doğrusallık,
- ☐ çalışma aralığı
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ geri kazanım
- ☐ tekrarlanabilirlik,
- ☐ laboratuvar içi kesinlik (yenidenüretilebilirlik)

$r^2 = 0,999$
 $1 - 10 \text{ ng g}^{-1}$
 0.5 ng g^{-1}
 1.0 ng g^{-1}
 $(95 \pm 2) \%$
 $s_r = 5 \%$ at 1 ng g^{-1}
 $s_{RW} = 10 \%$ at 1 ng g^{-1}

- Beyan elde edilen sonuçlar ve performans kriterlerinin karşılaştırmasını temel almalıdır
- Elde edilen verilerin yorumları istatistiksel olarak elde edilmiş objektif kriterlere dayanmalıdır

- İç Kalite Kontrol
 - Kör numuneler, kontrol numuneleri, geri kazanım kontrolü...
- Dış Kalite Kontrol
 - Yeterlilik veya Karşılaştırma Testi çalışmalarına katılım

**Bu prosedür amaca uygun mu?
Geçerli kılma bunu ispatlayacak!**

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 35

Referanslar

- Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report, 2002)
- The Fitness for purpose of Analytical Methods, Eurachem Guide, 1998
- Use of The Terms "Recovery" and "Apparent Recovery" in Analytical Procedures (IUPAC Recommendations 2002)
- Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)
- Guidelines for the validation and verification of chemical test methods, NATA, Technical Note 17 – April 2009
- In-House Method Validation—A Guide for Chemical Laboratories, LGC, UK, 2003.
- Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendation 2001)

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 36

1) Sorular ?

2) Değerlendirme

30 September 2009
© European Communities, 2003-2009

Validation 3

Slide 37

Telif Hakkı

© Avrupa Topluluğu, 2003-2009

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

3.4 Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation in Turkish



Ölçüm Belirsizliğinin İlkeleri

© European Union, 2010



Amaç

Katılımcıları ölçüm belirsizliği kavramının anlamı, ilişkisi, etkisi ve değerlendirme ilkeleri hakkında bilgilendirmek



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 2



Ölçüm belirsizliği: İlkeler:

- Ölçüm belirsizliğinin hesaplanmasındaki ilkeler (MU);
- Ölçüm belirsizliğinin hesaplanması için modelleme yaklaşımı

Ölçüm belirsizliği: Hesaplama için yaklaşımlar:

- Modelleme yaklaşımı [Gözden geçirme]
- Laboratuvarlar arası verilere dayalı deneysel yaklaşım;
- Laboratuvar içi verilere dayalı deneysel yaklaşım

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 3

1. Giriş
2. İlkeler
3. Örnek
4. Özet

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 4

1. Giriş

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 5

İçerik

1. Giriş

- 1.1. Ölçüm belirsizliği kavramının anlamı
- 1.2. Ölçüm belirsizliği kavramına neden ihtiyaç duyarız?
- 1.3. Ölçüm belirsizliği kavramının ilişkisi
- 1.4. Ölçüm belirsizliği ne zaman hesaplanmalıdır?

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 6

1.1. Ölçüm belirsizliği kavramının anlamı

Buğdayda lif içeriğinin belirlenmesi:

Buğday örneğinde belirlenen lif içeriği (% 13,8) buğdayın yapısında farklı bileşenlerin olmasından dolayı “doğru değer” (% 12,3) ile tam olarak uyuşmaz



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 7

1.1. Ölçüm belirsizliği kavramının anlamı

Buğdaydaki lif içeriğinin belirlenmesi:

(...) ölçülebilen bileşenler ölçüm belirsizliği içerisinde birleştirilebilir. Ölçüm belirsizliği de olasılığı ile birlikte sunulan gerçek değeri içeren bir değer aralığı belirler.

Ölçüm sonucu:

(%13,8 ± 1,6) (Ağırlıkça)

Güvenirlilik seviyesi=%95



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

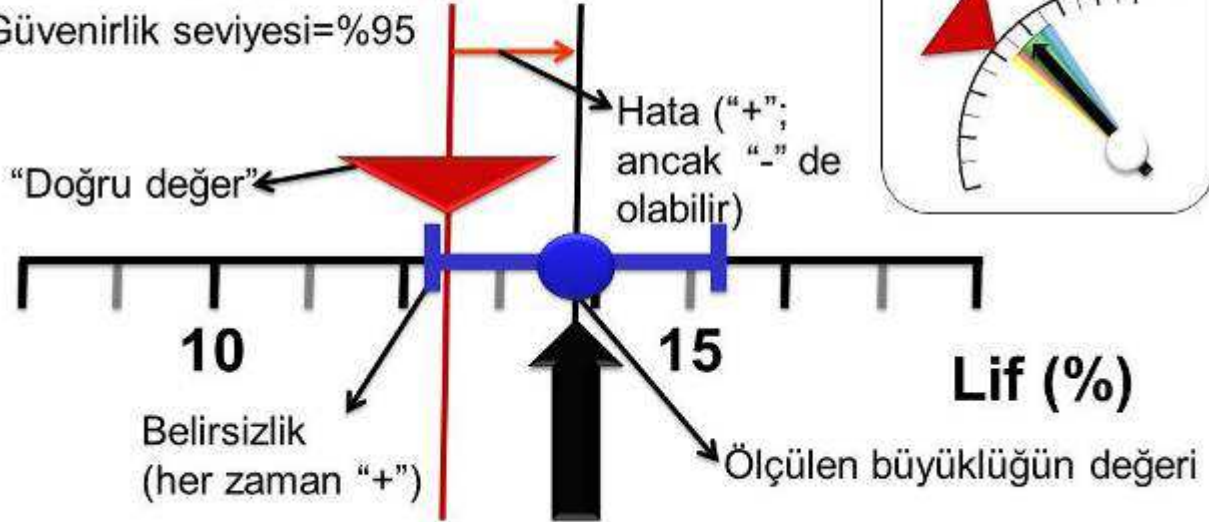
Slayt 8

Buğdayda lif içeriğinin belirlenmesi:

Ölçüm sonucu:

% (13,8 ± 1,6) (ağırlıkça)

Güvenirlilik seviyesi=%95



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 9

Ölçüm Belirsizliği (VIM3; 2.26):

elde edilen bilgiye dayanılarak **ölçülene atfedilen büyüklük değerlerinin dağılımını niteleyen, negatif olmayan sayısal parametre**

Ölçülen (VIM3; 2.3):

ölçülmesi amaçlanan **büyükölük**



VIM3: JCGM 200:2008; International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM) (2008): www.bipm.org.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 10

(...) Ölçülen (VIM3; 2.3):

Ölçülmesi amaçlanan büyüklük.



a) analiz edilecek kalemler;

b) belirlenecek parametreler, açıkça tanımlanmalıdır.

Örnek A:

Ölçülen büyüklük: folpete pestisitinin (...) daki kütle kesri



**Örnek alma
belirsizliği dikkate
alınmalıdır**



a.1) 2 ton mandalina a.2) 200 g mandalina örneği

12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 11

(...) Ölçülen (VIM3; 2.3):

Ölçülmesi amaçlanan büyüklük..



a) analiz edilecek kalemler;

b) belirlenecek parametreler açıkça tanımlanmalıdır.

Örnek B:

Ölçülen büyüklük: (....) nın kütle kesri



b.1) endüstriyel atık
örneğindeki toplam
kurşun



b.2) DIN 38414 standardına göre
endüstriyel atık örneğindeki suda
çözünebilir kurşun

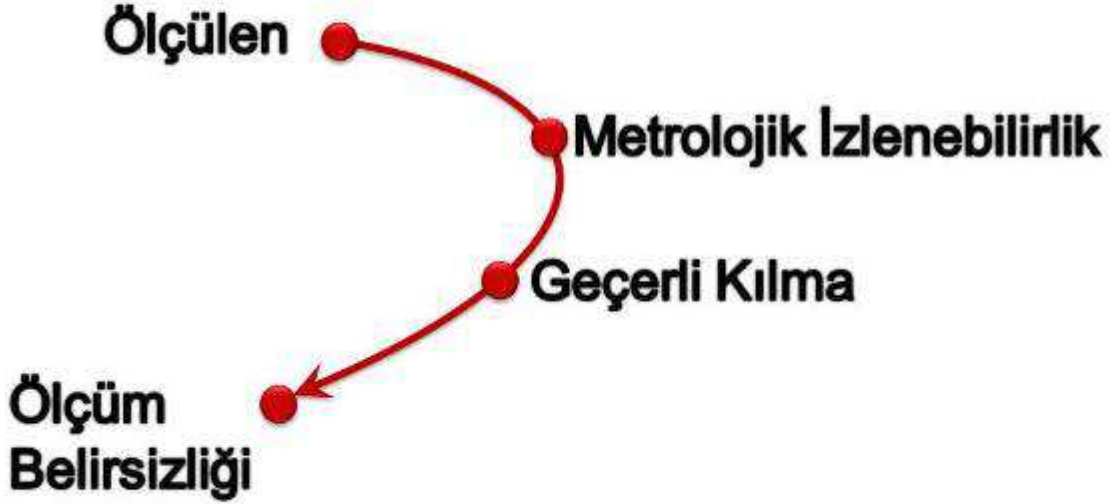
12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 12

Kavramlar arasındaki tarih sırasına göre ilişki(...)



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 13



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 14

1.2. Ölçüm belirsizliği kavramına neden ihtiyaç duyarız?

- **Ölçüm sonucunun asıl kısmıdır:**

(Ölçülen büyüklük değeri \pm Ölçüm belirsizliği) birimler (...);

- **Ölçüm sonucunun tarafsız bir biçimde yorumlanmasının sağlar:** (Örn.: Örneğin yasalara uygunluğunun değerlendirilmesi);

- **Kullanım amacı göz önünde bulundurularak gerçekleştirilen ölçümün kalitesini kontrol etmeyi sağlar:** Ölçüm belirsizliği hedef ölçüm belirsizliğinden daha küçük olmalıdır (VIM3; 2.34);

- **Maliyet ve performans açısından ölçüm prosedürü optimizasyonuna yardımcı olur** (özellikle modelleme yaklaşımında).

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkelere-4.03

Slayt 15

1.3. Ölçüm belirsizliği kavramının ilişkisi

- **ISO/IEC 17025:2005 Standardı (Test ve kalibrasyon laboratuvarlarının yeterliliği için genel gereksinimler)**

Test laboratuvarlarının akreditasyonu için var olan bu uluslararası standart yetkin laboratuvarların ölçüm belirsizliklerini belirlemelerini ister(...);

- **Resmi kontrol için Avrupa Birliği Yönetmeliği:** Bazı Avrupa Birliği yönetmelikleri akredite laboratuvarlarda resmi kontrolün yapılması gerektiğini belirtir. Örn. Makale 12; Düzenleme (EC) No 882/2004);

- **Gıdalarda kirlilik için Avrupa Birliği Yönetmeliği:** Bazı Avrupa Birliği standartları kirlilik sınırlarına uyan gıda ürünlerinin ölçüm belirsizlikleri göz önünde bulundurularak değerlendirilmeleri gerektiğini belirtir. (Örn. (EC) 401/2006 numaralı yönetmelik).

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkelere-4.03

Slayt 16

- Yeni bir analitiksel prosedür geliştirildiğinde;
- Analitiksel metodun kapsamı genişletildiğinde (Örn. Method kapsamı daha karmaşık bir matriks için genişletildiğinde);
- Analitiksel prosedürde değişimler gerçekleştirildiğinde (Örn. Yeni ekipman, farklı deneyime sahip analiz eden kişiler, yeni analitiksel adımların uygulanması veya uygulamadan kaldırılması vs.);
- Analitiksel metodun performansında değişimler gözlemlendiğinde (Örn. Kontrol kartlarında artan veya azalan kesinlik gözlemlendiğinde).

2. İlkeler

2. İlkeler

- 2.1.ISO GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement/ Ölçüm belirsizliği rehberi)
- 2.2.Eurachem/CITAC, Nordtest ve Eurolab rehberleri
- 2.3.Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için adımlar
- 2.4.Sonuçlar nasıl raporlanmalı
- 2.5.Sonuçlar nasıl karşılaştırılmalı
- 2.6.Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için alternatif yaklaşımlar

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 19

2.1. ISO GUM

ISO “Guide to the expression of uncertainty in measurement” ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için uluslararası alanda kabul edilmiş ilkeleri içerir.

(...) Değerlendirme çabası gereğinden fazla olmamalıdır:

“...Belirsizliğin değerlendirilmesi ne rutin bir iştir ne de tamamen matematiksel, ölçülene ve ölçüm prosedürüne ait ayrıntılı bilgiye bağlıdır...” [GUM § 3.4.8].

GUM: JCGM 100:2008; Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (2008): www.bipm.org.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 20

GUM nin genel ilkelerinin kimyada yapılan ölçümlere uygulanması bu rehberlerde açıklanmaktadır:

- EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000): www.eurachem.org;
- Nordtest TR537; Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories (2004): www.nordicinnovation.net;
- Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation (2007): www.eurolab.org.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 21

2.3. Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi
için adımlar

Bu adımlar bütün ölçüm belirsizliği yaklaşımlarına uygulanabilir:

1. Ölçülenin belirlenmesi



2. Ölçüm prosedürünün ve model fonksiyonunun belirlenmesi



3. Belirsizlik kaynaklarının tanımlanması



4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi



5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



6. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması



7. Belirsizlik bütçesinin oluşturulması



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 22

1. Ölçülenin belirlenmesi



Ölçülenin tanımlanmasındaki farklılıklar ölçüm sonuçlarının uyumsuzluğuna sebep olur.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 23

2. Ölçüm prosedürünün ve model fonksiyonunun belirlenmesi

Ölçüm prosedürü belirlenen ölçüleni ve diğer kriterleri göz önüne alarak oluşturulur (Örn. Hedef ölçüm belirsizliği ve maliyetler).

Birçok durumda, ölçüm prosedürü ile birlikte oluşturulan model fonksiyonu [sırasıyla a , b , c ve d değişkenleri için $Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)$; Y çıktı büyüklük ve x_a , x_b , x_c ve x_d girdi büyüklükleri], bir sonraki adımdan sonra tekrar düzenlenir (Belirsizlik kaynaklarının tanımlanması).

Model Fonksiyonu:
 $Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)$

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 24

3. Belirsizlik kaynaklarının tanımlanması

Tanımlanan belirsizlik kaynakları ölçüm sonucunu etkileyen bütün etkileri yansıtmalıdır.



Olası yanlışların etkisi hesaba katılmaz çünkü bunların varlığı ve etkisi öngörülemez.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

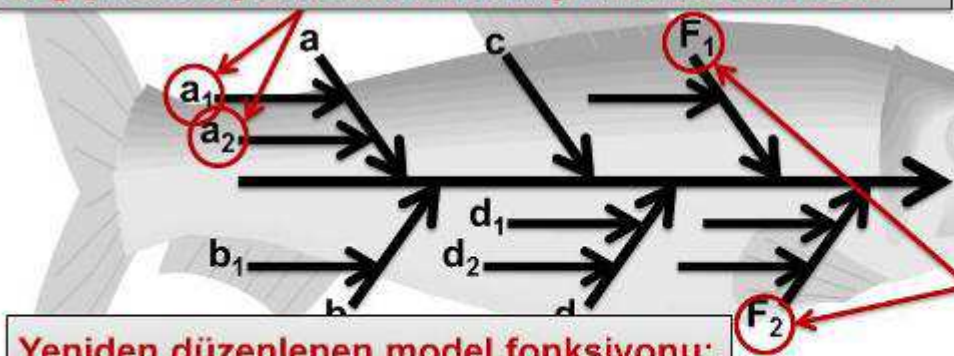
Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 25

3. Belirsizlik kaynaklarının tanımlanması

Neden etki diagramları değişkenler arasındaki korelasyonu veya ilişkiyi unutmayı veya iki defa hesaba katmayı engeller.

"a" girdi değişkeni (a_1 ve a_2) olmak üzere iki girdi değişkenine ayrılabilen belirsiz kaynaklarını temsil eder



F_1 ve F_2 gerçek model fonksiyonunda yer alamayan iki etki değişkenini temsil eder bu değişkenler de ilişki etkilerini yansıtır(...)

Yeniden düzenlenen model fonksiyonu:
 $Y=f(x_{a_1}, x_{a_2}, x_{b_1}, x_{d_1}, x_{d_2}, x_c, x_{F_1}, x_{F_2})$

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 26

4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi

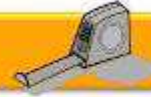


Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi iki şekilde olur:

A tipi değerlendirme [VIM3]: “belirli ölçüm koşulları altında elde edilen **ölçülen büyüklük değerlerinin istatistiksel analizi ile ölçüm belirsizliği bileşeninin hesaplanması**”

Bu durumda, ölçüm belirsizliğini etkileyen parametreler hakkında bütün bilgiler mevcut olduğundan dolayı belirsizlik bileşenleri doğru bir biçimde belirlenebilir(...)

4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi

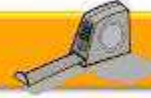


B tipi değerlendirme [VIM3]: “**A tipi ölçüm belirsizliği hesabı dışında kalan yöntemler ile ölçüm belirsizliği bileşenlerinin hesaplanması**”.

Bu değerlendirmeler belirsizlik kaynağının büyüklüğü hakkındaki bütün bilgileri bir araya getirmek için gerekli bilgi ya da kaynak olmadığı zaman yapılır.

GUM bu sınırlamaların üstesinden gelmek için uyumlu ve öğretici çözümler sunmaktadır.

4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi

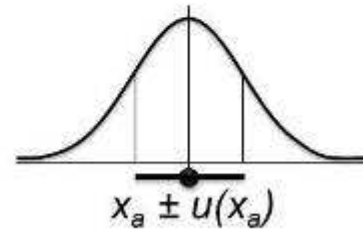


(...)

Belirsizlik bileşenleri “standart belirsizlikler (u ile simgelenir)” olarak belirlenir.

“ a ” değişkenini göz önünde bulundurarak, $u(x_a)$ bir aralığa karşılık gelir $[x_a \pm u(x_a)]$ ki bu da % 68 güven seviyesiyle birlikte değişkenin “gerçek değer” ini kapsamalıdır.

Belirsizlik bileşenleri kendi kombinasyonlarının gerektirdiği biçimde belirlenir (belirsizlik yayılma kanunu).



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

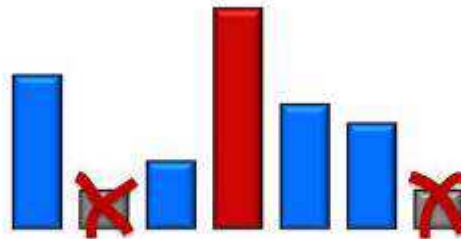
Slayt 29

4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi



(...)

Genellikle, belirsizlik bileşenlerinin küçük bir kısmı büyük bileşenin 1/5 inden daha küçüktür bu yüzden bunların belirlenmesine gerek yoktur.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 30

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



Tayin edilen belirsizlikleri birleştirmek için bir çok yaklaşım vardır:

- Belirsizlik yayılma kanunu;
- Sayısal metotlar:
 - Kragten methodu (bir çizelgeye kolaylıkla yerleştirilebilir)¹;
 - Monte Carlo methodu (yazılım gerekli)².

1. EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000): Appendix E.2: www.eurachem.org.
2. JCGM 101:2008; Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method; 1st Ed. (2008): www.bipm.org.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 31

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması

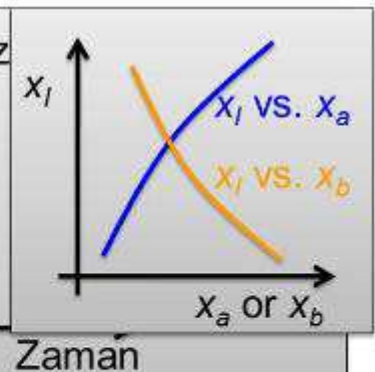


5.1. Belirsizlik yayılma kanunu:

Bütün ilişkili girdiler ve etkili büyüklükler göz önünde bulundurularak belirsizlik bileşenleri bağımsız olduğu zaman :

: **Örnek A:**

“a” ve “b” değişkenleri bir diğer değişken “I” göz bulundurularak ilişkilendirilir :



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 32

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması

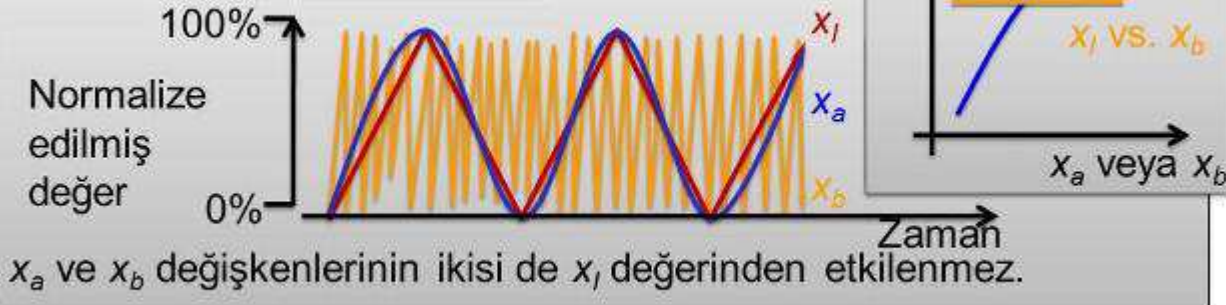


5.1. Belirsizlik yayılma kanunu:

Bütün ilişkili girdiler ve etkili büyüklükler göz önünde bulundurularak belirsizlik bileşenleri bağımsız olduğu zaman :

Örnek B

"a" ve "b" değişkenleri bir diğer değişken "I" yı göz
bulundurarak ilişkilendirilemez



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 33

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



5.1. Belirsizlik yayılma kanunu:

Bütün ilişkili girdiler ve etkili büyüklükler göz önünde bulundurularak belirsizlik bileşenleri bağımsız olduğu zaman [$Y=f(x_a, x_b, x_c, x_d)$]:

$$u(Y) = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial x_a}\right)^2 u(x_a)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_b}\right)^2 u(x_b)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_c}\right)^2 u(x_c)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_d}\right)^2 u(x_d)^2} =$$

$$= \sqrt{\sum \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)^2 u(x_i)^2}$$

Birleşik standart ölçüm belirsizliği (sembolize edilişi genellikle " $u_c(Y)$ " dir)

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 34

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



5.1. Belirsizlik yayılma kanunu (bağımsız değişkenler):

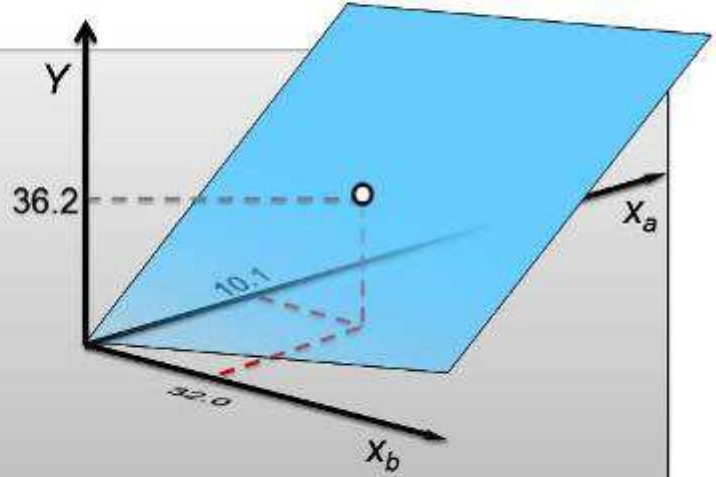
Örnek A

$$Y=2 \cdot x_a + 0.5 \cdot x_b:$$

(...)

$x_a=10.1$ ve $x_b=32.0$ ise;

$Y= 36.2$ (birimler)



12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 35

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



5.1. Belirsizlik yayılma kanunu (bağımsız değişkenler):

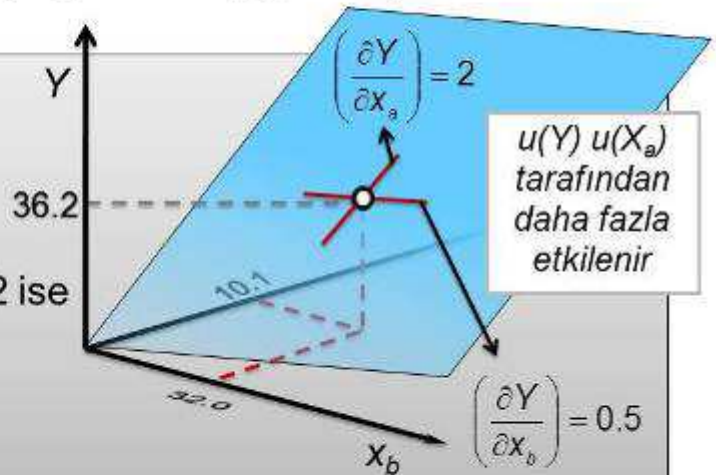
Örnek A

$$Y=2 \cdot x_a + 0.5 \cdot x_b:$$

$$u(Y) = \sqrt{(2)^2 \cdot u(x_a)^2 + (0.5)^2 \cdot u(x_b)^2}$$

(...) $u(x_a)=0.35$ ve $u(x_b)=0.12$ ise

$$u(Y) = \sqrt{(2)^2 \cdot (0.35)^2 + (0.5)^2 \cdot (0.12)^2} = 0.87$$



12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 36

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



5.1. Belirsizlik yayılma kanunu (bağımsız değişkenler):

Örnek B

Belirsizlik yayılma kanununun özel durumları:

$$Y = k + k_a \cdot x_a + k_b \cdot x_b + k_c \cdot x_c + k_d \cdot x_d$$

(...) k , k_a , k_b , k_c ve k_d sabit değerlerdir:

$$u(Y) = \sqrt{[k_a \cdot u(x_a)]^2 + [k_b \cdot u(x_b)]^2 + [k_c \cdot u(x_c)]^2 + [k_d \cdot u(x_d)]^2}$$

5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



5.1. Belirsizlik yayılma kanunu (bağımsız değişkenler):

Örnek C

Belirsizlik yayılma kanununun özel durumları:

$$Y = \frac{k \cdot x_a \cdot x_b}{x_c \cdot x_d}$$

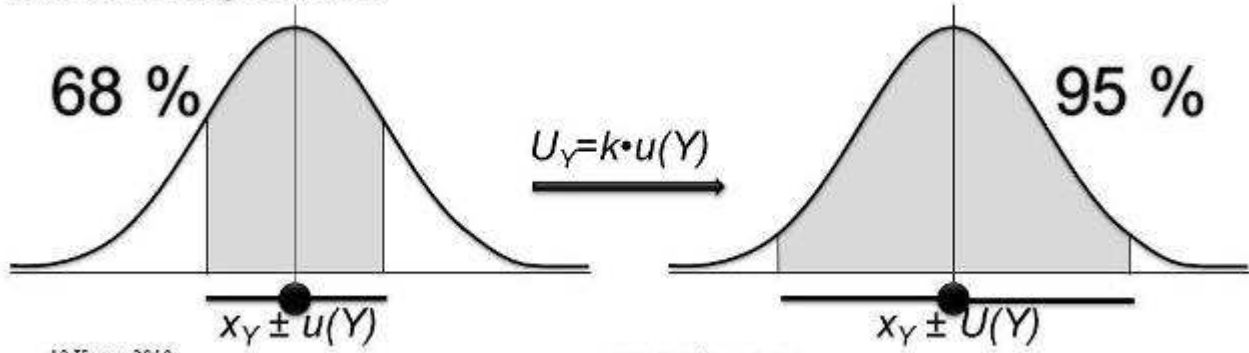
Bağıl standart belirsizlik

(...) k sabit değerdir:

$$\frac{u(Y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_a)}{x_a}\right)^2 + \left(\frac{u(x_b)}{x_b}\right)^2 + \left(\frac{u(x_c)}{x_c}\right)^2 + \left(\frac{u(x_d)}{x_d}\right)^2}$$

6. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması

Bu aşamanın amacı birleşik standart ölçüm belirsizliği ile ilişkili olan güven aralığını % 68 den % 95 veya 99 a yükseltmektir. Genişletilmiş belirsizliği (sembol U) elde etmek için bu yükseltme bir çarpım faktörünün (k ile sembolize edilen kapsam faktörü) kullanımını gerektirir.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 39

6. Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması

Birleştirilmiş standart ölçüm belirsizliğindeki birleştirilmiş bilgilerin miktarı varsayılan sonuçla ilgili yüksek serbestlik derecesi verir. Böyle durumlarda, aşağıdaki yaklaşımlar oluşturulabilir:

- Yaklaşık güven seviyesi 95 %: $U(Y)=2 \cdot u(Y)$ [$k=2$];
- Yaklaşık güven seviyesi 99 %: $U(Y)=3 \cdot u(Y)$ [$k=3$].

Örnek A:

$u(Y)=0.87$ ise;

Yaklaşık % 95 güven seviyesi için genişletilmiş belirsizlik [$U(Y)$]:
 $2 \cdot 0.87=1.74$ (birim).

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

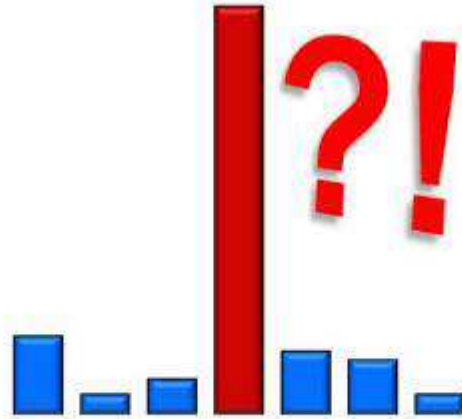
Belirsizlik İlkeleri - 4.03

Slayt 40

7. Belirsizlik bütçesinin oluşturulması



Belirsizlik bileşenleri bağıl büyüklüklerinin dikkatli bir şekilde belirlenmesi, yanlışların tespit edilmesini sağlar.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 41

2.4. Sonuçlar nasıl raporlanmalı?

•Ölçüm belirsizliği aşağıdaki gibi uygun rakam yuvarlama ile maksimum iki anlamlı rakam ile raporlanmalıdır:

Örnek A1:

$U(Y) = 1.74$ (birim) ise, **1.7 (birim)** olarak raporlanmalıdır.

•Ölçülen değer ölçüm belirsizliğiyle aynı ondalık basamağa sahip olarak raporlanmalıdır. Birimler, kapsam faktörü ve güven seviyesi de açık bir şekilde raporlanmalıdır:

Örnek A2:

$x_Y = 36.20$ (birim; örneğin: mg L^{-1}), **$(36.2 \pm 1.7) \text{ mg L}^{-1}$** olarak raporlanmalıdır.

% 95 güven seviyesi için kapsam faktörü 2 dir.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 42

Farklı ölçümlerin ve/veya örneklerin sonuçları kendi faktörleriyle ilişkili olan belirsizlikleri (u_d) ve tanımlanan hedef sıfır değeri göz önünde bulundurularak karşılaştırılmalıdır.



Örnek A1:

Aynı şarap örnekleri procimidone tarım ilacı konsantrasyonu için iki laboratuarda analiz edilmiştir. Laboratuvarlar aşağıdaki sonuçları raporlamıştır:

Lab.1: $26.9 \pm 2.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=2$; güven seviyesi % 95);

Lab.2: $30.7 \pm 4.9 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=3$; güven seviyesi % 99).

Örnek A1:

(...) her iki ölçüm sonucunun standart belirsizliği:

Lab.1: $u_{\text{Lab.1}} = 2.7/2 = 1.35 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=2$; güven seviyesi % 95);

Lab.2: $u_{\text{Lab.2}} = 4.9/3 = 1.63 \mu\text{g L}^{-1}$ ($k=3$; güven seviyesi % 99).

(...) her iki sonuç arasındaki farkla, d , ($d=26.9-30.7=-3.8 \mu\text{g L}^{-1}$) ilişkili olan standart belirsizlik, u_d :

$$u_d = \sqrt{(u_{\text{Lab.1}})^2 + (u_{\text{Lab.2}})^2} = \sqrt{(1.35)^2 + (1.63)^2} = 2.12 \mu\text{g L}^{-1}$$

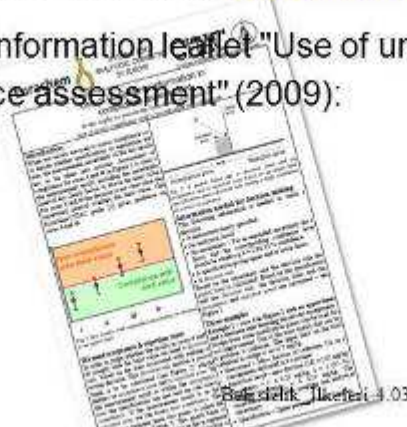
(...) % 95 güven seviyesindeki genişletilmiş belirsizlik $4.24 \mu\text{g L}^{-1}$ ($2 \cdot 2.12 = 4.24$) dür ve bu değer $|d|=3.8$ den büyüktür böylece:

(...) ölçüm sonuçları karşılaştırılabilir (VIM3; 2.47)
(i.e. Metrolojik olarak eşdeğerdirler).



Sonucun referans sınır değeri ile uyumunun değerlendirilmesi için aşağıdaki kaynaklardan yararlanılabilir:

- EURACHEM / CITAC Guide; Use of uncertainty information in compliance assessment; 1st Ed (2007): www.eurachem.org;
- EURACHEM/CITAC; Information leaflet "Use of uncertainty information in compliance assessment" (2009): www.eurachem.org.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

2.6. Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için alternatif yaklaşımlar

Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için birçok yaklaşım vardır.

Bu yaklaşımlar kullanılan bilgi ve gerekli olan değerlendirme stratejisi ve hesaplamalar açısından ayrılırlar. En çok kullanılan üç yaklaşım:

Modelleme yaklaşımı:

Bütün tek bileşenlerin belirlenmesi ve birleştirilmesi ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesini sağlar.

Tek laboratuvar geçerli kılma yaklaşımı:

Diğer belirsizlik bileşenleri (çoğu zaman küçük) ile birlikte laboratuvar içi metot geçerli kılma sırasında toplanan evrensel performans parametrelerini birleştirir.

Laboratuvarlar arası geçerli kılma yaklaşımı:

Diğer belirsizlik bileşenleri (çoğu zaman küçük) ile laboratuvarlar arası verileri birleştirir.

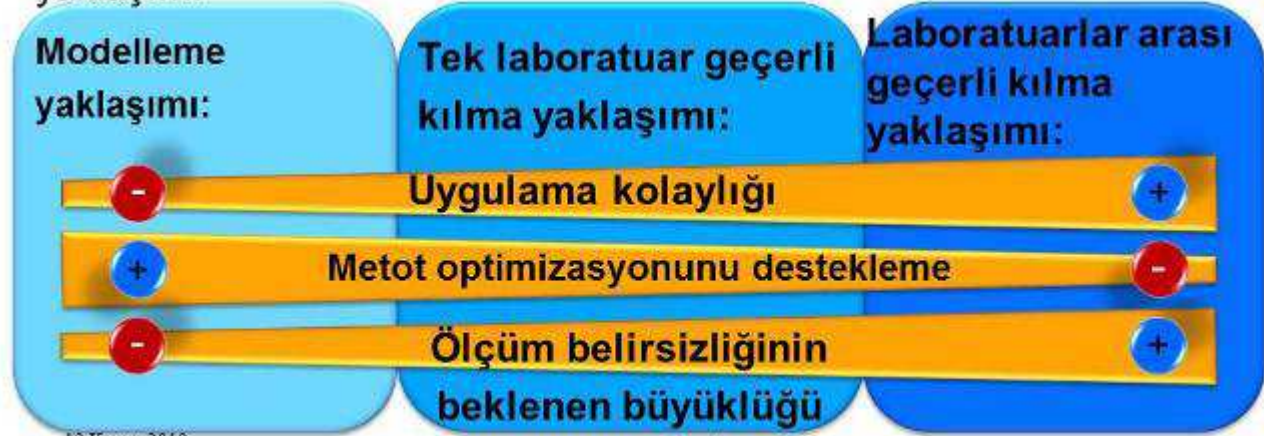
12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 46

Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için birçok yaklaşım vardır.

Bu yaklaşımlar kullanılan bilgi ve gerekli olan değerlendirme stratejisi ve hesaplamalar açısından ayrılırlar. En çok kullanılan üç yaklaşım:



12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 47

3. Örnek

12 Kasım 2010

© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 48

3. Örnek

3.1.Problemin tanımlanması (İçme suyunda nitrat tayini)

3.2.Metrolojik izlenebilirlik

3.3.Ölçüm prosedürü geçerli kılma

3.4.Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi (Modelleme yaklaşımı)

3.5.Sonuç

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 49

3.1. Problemin tarifi

•Taze su örneklerinde nitratın iyon kromatografisi ile tayini:

- Metrolojik izlenebilirliğin tarifi;
- Analitiksel metot geçerli kılmanın kısa tarifi;

-Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi (Modelleme yaklaşımı).



Ölçülen: Özel taze su örneğindeki nitrat kütle kesri (Örn. '10/1524' referans numarası ile birlikte su örneğinde Nitratın kütle kesri).

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 50

Ölçüm sonuçları BCR-479 Sertifikalı Referans Maddesinin (temsili taze su) nitrat kütle kesrine izlenebilir olacaktır.



12 Kasım 2010
© European Union, 2010

3.3. Ölçüm prosedürü geçerli kılma

Ölçüm prosedürü geçerli kılma aşağıdaki adımları gerektirir:

- Tayin limitinin değerlendirilmesi;
- Lineerliğin değerlendirilmesi;
- Tekrarlanabilirlik testi;
- Ara tekrarlanabilirlik testi;
- Doğruluk testi: Ara tekrarlanabilirlik testi şartları altında BCR-479 Sertifikalı Referans Maddenin tekrarlı analizi.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 52

3.4.1. Ölçülenin tanımlanması

Ölçülen: Özel taze su örneğinde nitrat kütle kesri.

3.4.2. Ölçüm prosedürünün ve model fonksiyonunun tanımlanması

Ölçüm prosedürü: Doğrudan saf su içerisinde bilinen kütle kesri değerlerinde çok noktalı kalibrasyon standartları hazırlandıktan sonra iyon kromatografisi ile örnek içerisinde nitratın belirlenmesi. İlk olarak, belirlenen ölçüm sonuçları BCR-479 CRM analizi ile elde edilen geri kazanım değeri ile düzeltilir.

3.4. Evaluation of the MU**3.4.1. Ölçülenin tanımlanması**

Ölçülen: Nitrate mass fraction in a specific fresh water sample.

3.4.2. Ölçüm prosedürünün ve model fonksiyonunun tanımlanması**Uygulama örneği:**

$$W = \frac{W_{init}}{\bar{R}} =$$

$$= \frac{W_{init} \cdot C_{CRM}}{C_{obs}}$$

w: kütle kesri = 2.348 mg kg⁻¹;

w_{init}: ilk belirlenen kütle kesri (2.38 mg kg⁻¹);

\bar{R} : ortalama analit geri kazanım (0.987);

C_{CRM}: sertifikalı kütle kesri (BCR-479)(13.3 mg kg⁻¹);

C_{obs}: CRM in ortalama belirlenen kütle kesri(13.48 mg kg⁻¹).

3.4.3. Belirsizlik kaynaklarının belirlenmesi

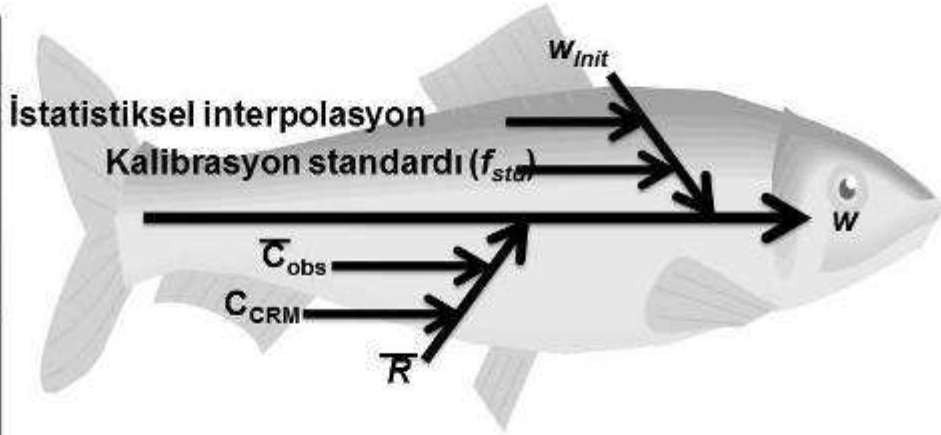


Model

fonksiyonu

Yenileme:

$$W = \frac{W_{Init} \cdot f_{std}}{\bar{R}} = \frac{W_{Init} \cdot C_{CRM} \cdot f_{std}}{C_{obs}}$$



İlave bütünsel faktör ($f_{std} = 1$) kalibrasyon standartlarının belirsizliğinin hesaplanması için kullanılmalıdır.

3.4.4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi



i) f_{std} Bağıl standart belirsizlik ($u_{C_{std}}/C_{std}$) en düşük konsantrasyondaki kalibrasyon standardının konsantrasyonu ile ilişkili iken, f_{std} faktörü ile ilişkili olan bağıl standart belirsizlik ($u_{f_{std}}/f_{std}$), uyumlu bir yöntemle belirlenebilir.

$$\frac{u_{f_{std}}}{f_{std}} = \frac{u_{C_{std}}}{C_{std}} = 0.00841$$

Hesaplamalar Eurachem/CITAC CG4 rehberindeki Örnek A.1 de verildiği gibi yapılır (www.eurachem.org).

3.4.4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi



ii) Inter Interpolasyon standart belirsizlik (u_{inter}) Eurachem/CITAC CG4 rehberinin indeks E.3 deki eşitlik 3.5 ile elde edildi (www.eurachem.org). Bu eşitlik regresyon modeli varsayımlarının kontrolü yapıldıktan sonra uygulandı.

$$u_{inter} = 0.1743 \text{ mg kg}^{-1} \text{ (for } 2.38 \text{ mg kg}^{-1})$$

u_{inter} konsantrasyon ve günlük kalibrasyon eğrisiyle değiştiği için raporlama değeri diğer kalibrasyon eğrisi ve/veya konsantrasyonlarından yola çıkılarak oluşturulamaz.



3.4.4. Belirsizlik bileşenlerinin belirlenmesi



iii) \bar{R} Tahmin edilen analit geri kazanımı \bar{R} ile ilişkili olan standart belirsizlik, \bar{C}_{obs} ve C_{CRM} in belirsizliklerinin birleştirilmesiyle elde edilir.

Uygulama örneği:

$$u_{\bar{R}} = \bar{R} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{C_{obs}}}{\bar{C}_{obs} \cdot \sqrt{m}}\right)^2 + \left(\frac{U_{CRM}}{C_{CRM}}\right)^2} = \left(\frac{13.48}{13.3}\right) \cdot \sqrt{\left(\frac{0.8937}{13.48 \cdot \sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{0.3/2}{13.3}\right)^2} = 0.02252$$

(...)

u_i : i değişkeni ile ilişkili olan standart belirsizlik;

U_i : i değişkeni ile ilişkili olan genişletilmiş belirsizlik;

$s_{C_{obs}}$: \bar{C}_{obs} belirlenmesi için ' m ' tane tekrarlı analizin standart sapması;

k : U_{CRM} nin kapsam faktörü;

3.4.5. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



Model fonksiyonu girdi büyüklüklerinin çarpım ve bölümünü gerektirdiği için:

Uygulama örneği:

$$u_w = w \cdot \sqrt{\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 + \left(\frac{u_{init}}{W_{init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{std}}{f_{std}}\right)^2} =$$

$$= 2.348 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.02252}{1.0135}\right)^2 + \left(\frac{0.1743}{2.38}\right)^2 + \left(\frac{0.00841}{1}\right)^2} =$$

$$= 0.1808 \text{ mg kg}^{-1}$$

u_i : i değişkeni ile ilişkili olan standart belirsizlik.

3.4.6. Birleşik standart ölçüm belirsizliğinin hesaplanması



Genişletilmiş belirsizlik % 95 güven aralığı için kapsam faktörünü 2 olarak belirlenmiştir:

$$U_w = 2 \cdot u_w = 2 \cdot 0.1808 = 0.3616 \text{ mg kg}^{-1}$$

Ölçüm sonucunun raporlanması:

$$(2.35 \pm 0.36) \text{ mg kg}^{-1} \text{ §}$$

§ % 95 güven seviyesi için kapsam faktörü 2 dir.



3.4.7. Belirsizlik bütçesinin incelenmesi



Belirsizlik bileşenleri bağıl standart belirsizlikler olarak birleştirildiği için:

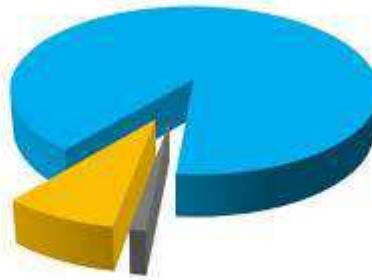
$$\frac{u_w}{w} = \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fstd}}{f_{std}}\right)^2}$$

(...), bunların $p(\%)$ katkıları şöyle belirlenmiştir:

$$p_{\bar{R}} = \left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$

$$p_{inter} = \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$

$$p_{fstd} = \left(\frac{u_{fstd}}{f_{std}}\right)^2 / \left(\frac{u_w}{w}\right)^2$$



- $p_{inter} = 90.5 \%$
- $p_{\bar{R}} = 8.3 \%$
- $p_{fstd} = 1.2 \%$

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 61

3.5. Sonuç

- u_{inter} tekrarlanabilir şartlar altında belirlendiği için ölçüm belirsizliği değeri (0.36 mg kg^{-1} ; $U_w/w = 15.3 \%$) sadece çalışılan kütle kesri değerine (i.e. 2.35 mg kg^{-1}) uygulanır;

- Geliştirilen ölçüm belirsizliği modeli:

$$u_w = w \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 + \left(\frac{u_{inter}}{W_{init}}\right)^2 + \left(\frac{u_{fstd}}{f_{std}}\right)^2}$$

(....) sadece kalibrasyon aralığındaki kütle kesrine sahip ve günlük kalibrasyon çalışması yapılarak analiz edilen seyreltilmemiş örneklerle uygulanır;

- Bağıl ölçüm belirsizliği değeri ($U_w/w = 15.3 \%$) bağıl hedef ölçüm belirsizliğinden (i.e. 20%). daha küçük olduğu için kullanıma uygundur.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_İlkeleri-4.03

Slayt 62

4. Önemli Noktalar

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 63

4. Önemli noktalar

- Ölçüm belirsizliği ölçümün geçerliliği hakkında hiçbir kuşku bırakmaz; tersine, belirsizlik bilgisi ölçüm sonucunun geçerliliğindeki güveni artırır(...)
- Ölçüm belirsizliği ölçülenin gerçek değerinin bilinen bir olasılıkla verildiği ölçülen büyüklük değerinin toleransını tanımlar.
- Ölçüm belirsizliği ölçüm sonuçlarının anlamının tarafsız ve açık bir şekilde değerlendirilmesini sağlar;
- GUM ilkelerine göre ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesi için farklı yaklaşımlar kullanılan bilgiye bağlı olarak mevcuttur.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik İlkeleri-4.03

Slayt 64

1) Sorular ?

2) Sunumun Değerlendirilmesi

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 65

Telif Hakkı

© Avrupa Birliği, 2010

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

12 Kasım 2010
© European Union, 2010

Belirsizlik_Hikeleri-4.03

Slayt 66

Ölçüm Belirsizliği: Hesaplama için Yaklaşımlar

© European Union, 2011

Amaç

- GUM* prensiplerine dayalı ölçüm belirsizliği hesaplaması için üç temel yaklaşımın sunulması
- Farklı amaçlar için yaklaşımların seçilmesi
- Değişim aralığının üzerinde belirsizliğin raporlanması konusunda rehberlik verilmesi

*GUM: JCGM 100:2008; Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (2008); www.bipm.org.

- Belirsizlik hesaplaması için literatür
- Derişimin fonksiyonu olarak belirsizlik
- Yaygın olarak kullanılan üç yaklaşım:
 - Modelleme yaklaşımı
 - Tekli laboratuvar validasyon & QC yaklaşımı
 - Laboratuvarlar arası validasyon yaklaşımı
- Ölçüm belirsizliği hesaplama adımları
- Üç yaklaşımın kullanılarak tatlı suda amonyak tayini için belirsizlik hesaplaması
- Sonuçlar

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 3

Belirsizlik hesaplaması için literatür

GUM'un genel prensiplerinin kimyasal ölçümlere uygulanması aşağıdaki kılavuzlarda tanımlanmıştır:

EURACHEM / CITAC Guide CG 4; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000): www.eurachem.org

Nordtest TR537; Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories (2004): www.nordicinnovation.net

Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation (2007): www.eurolab.org

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 4



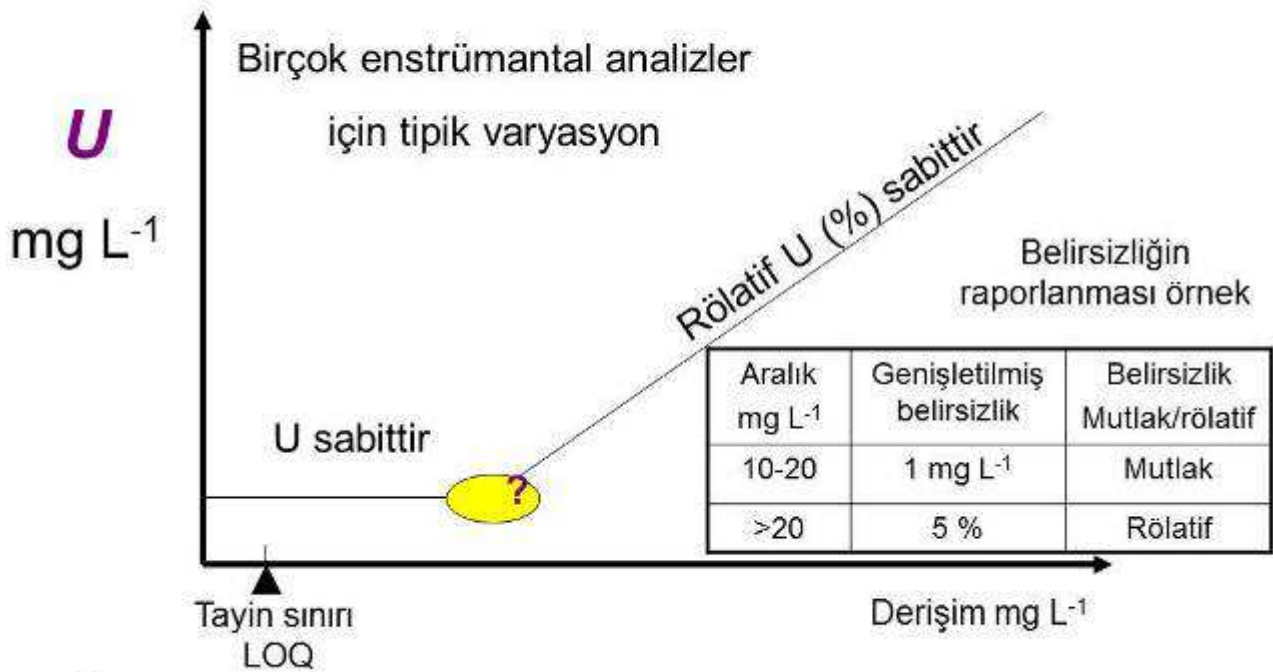
- **Düşük derişimlerde (tayin sınırına yakın) mutlak belirsizlikleri kullan**
 - Sonuçların belirsizliği analit seviyesine çok bağımlı değildir
- **Yüksek derişimlerde rölatif veya mutlak belirsizlikleri kullan**
 - Enstrümantal analizlerde sonuçların belirsizliği yüksek derişimlerde analitle orantılıdır

Appendix E.4 from Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement,
EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000)
Available from : <http://www.eurachem.org/>

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yıkadamları-2

Slayt 5



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yıkadamları-2

Slayt 6

- Modelleme yaklaşımı
 - **Laboratuvardaki ölçüm prosedürün kullanılarak her bir ölçüm sonucunun belirsizliği**
- Tekli laboratuvar validasyonu & kalite kontrol yaklaşımı
 - **Laboratuvardaki ölçüm prosedürün kullanılarak elde edilen sonuçların tipik belirsizliği**
- Laboratuvarlararası validasyon yaklaşımı
 - **Farklı laboratuvarlardaki aynı ölçüm prosedürünün kullanılarak elde edilen sonuçların belirsizliği**

Elde edilen belirsizlikler farklı ölçüm şartlarına işaret edebilir

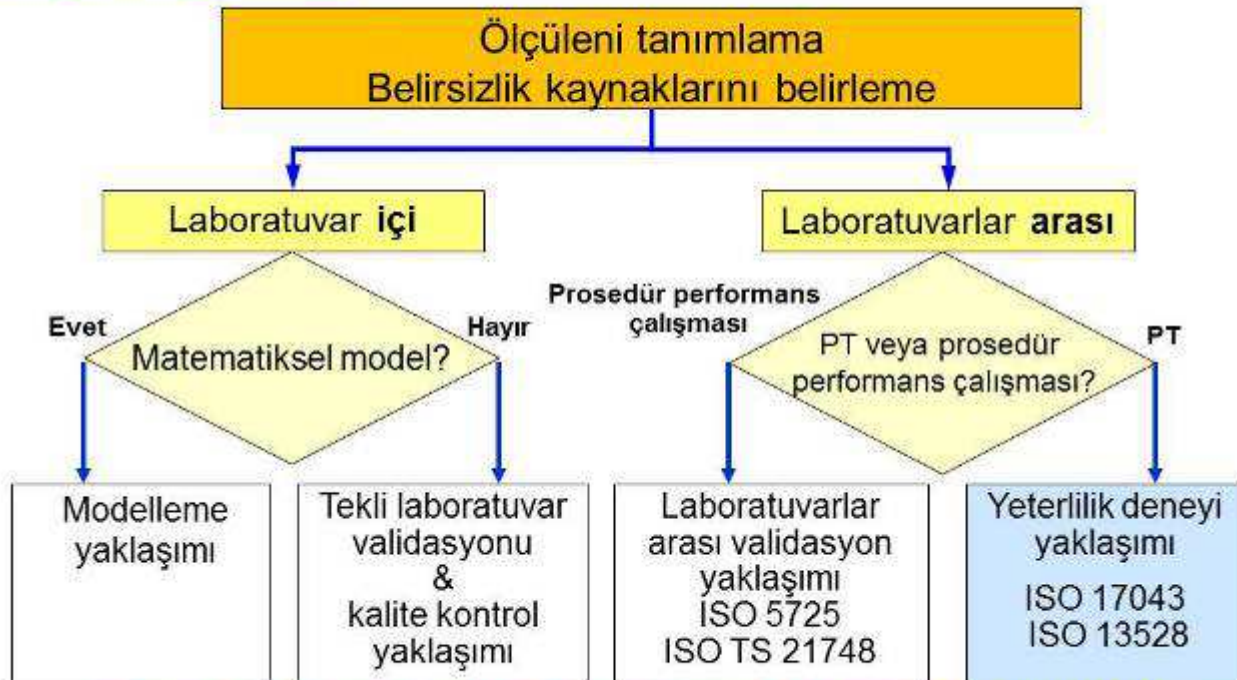
19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 7

MU* hesaplanmasındaki farklı yaklaşımların özeti



*Graph outline from: Eurolab Technical Report No. 1/2007 www.eurolab.org.

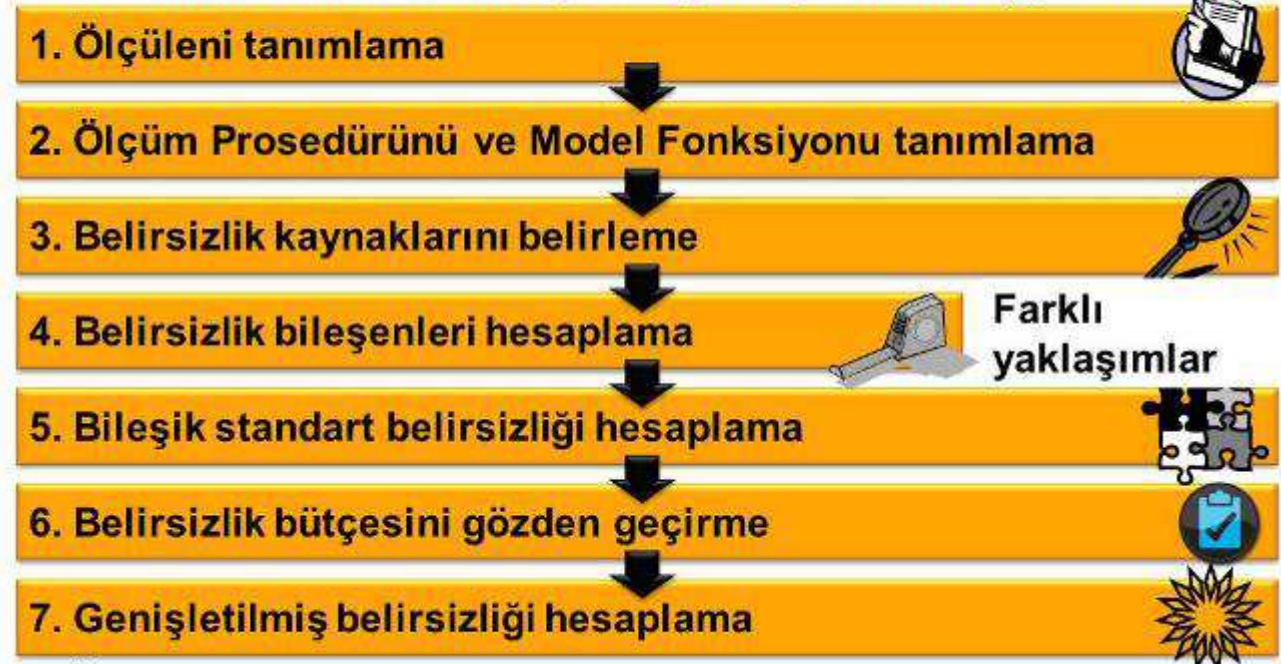
19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 8

Bu adımlar bütün MU hesaplama yaklaşımlarına uygulanabilir:



19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 9

Prosedür

EN-ISO 11732: 2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen, Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrophotometric detection

Kapsam

Bu Uluslararası Standart, çeşitli tipte sularda (tatlı, yeraltı, içme, yüzey ve atık sular gibi) 0,1 - 10 mg L⁻¹ aralığındaki derişimlerde (seyreltilmemiş örnek) amonyum azotunun tayini için uygun bir metodu tanımlar

Mutlak veya rölatif belirsizlik?

Alt sınıra yakın olan 0,2 mg L⁻¹ seviyesinde, mutlak belirsizlik ilk seçenektir.

19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 10

Ölçülen büyüklük = ölçülmesi amaçlanan büyüklük

Örnek:

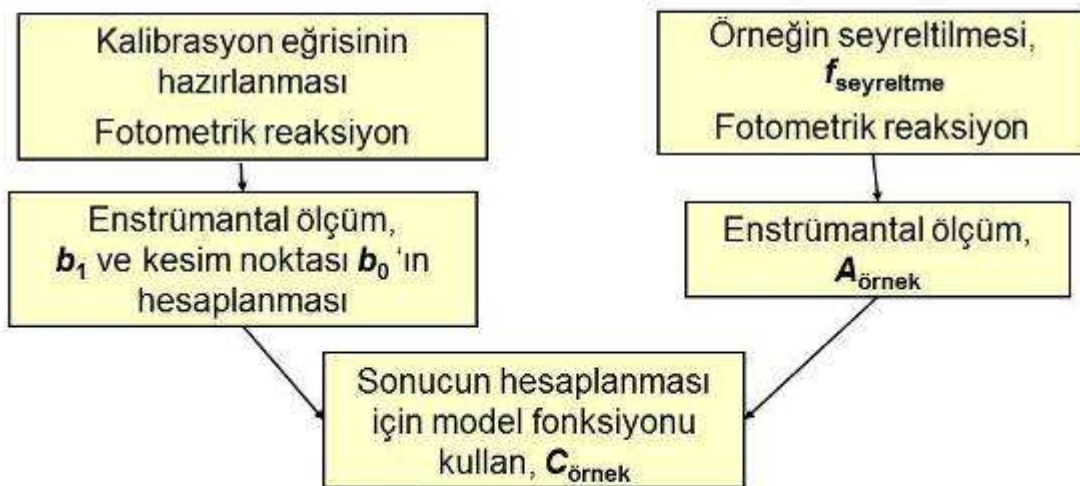
Tatlı su laboratuvar örneğinde azot olarak ifade edilen amonyak kütle derişimi, (mg L^{-1})

($C_{\text{örnek}}$ olarak gösterilir)

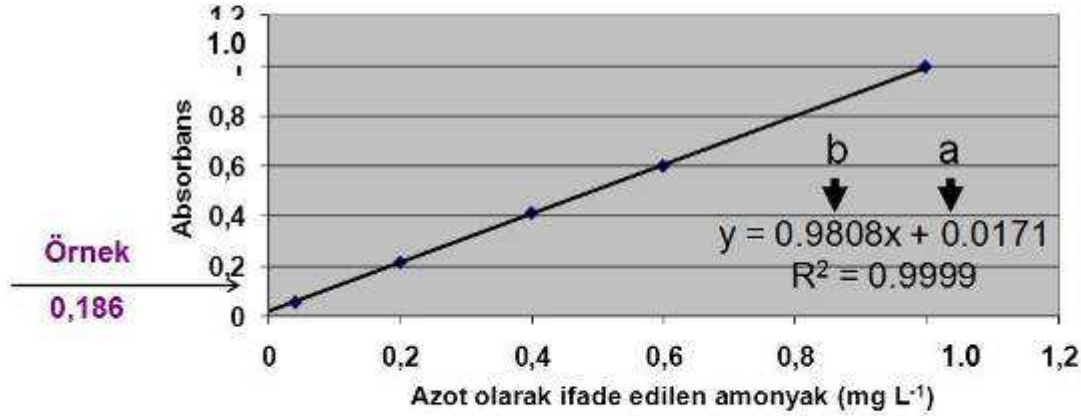
Hedef belirsizlik – eğer mümkünse hedef belirsizliği tanımla

Prosedür; EN-ISO 11732: 2005

Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrophotometric detection



Amonyak kalibrasyon eğrisi



- Ölçüm modeli

$$C_{\text{örnek}} = \frac{(A_{\text{örnek}} - a)}{b} \times f_{\text{seyreltme}} + \Delta C_{\text{kirlilik}}$$

- $A_{\text{örnek}}$ – örnekten elde edilen boya çözeltisinin absorbansı
- b ve a – kalibrasyon eğrisinin eğim ve kesim noktası
- $f_{\text{seyreltme}}$ – seyreltme faktörü
- $\Delta C_{\text{kirlilik}}$ – muhtemel kirlilikten kaynaklanan katkı

•Girişimler

•Cihaz tekrarlanabilirliği ve drift

•Kirlilik

$$C_{\text{örnek}} = \frac{(A_{\text{örnek}} - a)}{b} \times f_{\text{seyreltme}} + \Delta C_{\text{kirlilik}}$$

•Amonyum klorürün saflığı

•Volumetrik işlemler

•Cihaz tekrarlanabilirliği ve drift

•Volumetrik işlemler

Muhtemel kaynakların genel listesi*

– bağımsız olması gerekmez:

- Örneklemeye & altörneklemeye
- Depolama koşulları
 - Kirlilik/kayıplar
- Cihaz etkileri
 - Memory etkisi
 - Girişimler
- Reaktif saflığı
- Varsayılan stokiyometri
- Ölçüm koşulları
- Örnek etkileri
 - Değişen geri kazanım
- Hesaplama etkileri
 - Kalibrasyon modelinin seçimi
- Blank belirsizliğini içeren blank düzeltmesi
- Operator etkileri
- Rastgele etkiler

*From section 6 in *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000) <http://www.eurachem.org/>

Şimdi model yaklaşım - adım 4

1. Ölçüleni tanımlama



2. Ölçüm Prosedürünü ve Model Fonksiyonu tanımlama



3. Belirsizlik kaynaklarını tanımlama



4. Belirsizlik bileşenlerini hesaplama



Modelleme yaklaşımı



5. Bileşik standart belirsizliği hesaplama



6. Belirsizlik bütçesini gözden geçirme



7. Genişletilmiş belirsizliği hesaplama



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 17

Modelleme yaklaşımı Adım 4
Belirsizlik bileşenlerini hesaplama - NH_4

Büyüklik	Değer	u	Birim	
$A_{\text{örnek}}$	0,1860	0,0033	AU	Örnek Absorpsiyonu
a	0,0171	0,0022	AU	Kayma
b	0,9808	0,0120	AU L mg ⁻¹	Eğim
$f_{\text{seyreltme}}$	1,2500	0,0053	birimsiz	Seyreltme faktörü
$\Delta C_{\text{kirilik}}$	0,0000	0,0040	mL ⁻¹	faktör

$u(a)$ ve $u(b)$ hesaplamak için –Eurachem MU Kılavuzuna bkz.
Burada belirsizlik yazılımı içersinde regresyon denklemi içermektedir – GUM workbench

19 Jan
© European Union, 2011

Uncertainty Approaches-2

Slide 18

Belirsizlikleri birleştirmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılabilir –

- Belirsizlik dağılım ilkesi
- Sayısal metotlar

Kragten metodu¹ (Kolaylıkla uygulanabilen spreadsheet)¹
İlgili yazılım

Bileşik standart belirsizliği hesaplamak için ilgili yazılım olan GUM workbench'in kullanılması durumunda $u_c = 0,006 \text{ mg L}^{-1}$ olarak hesaplanır.

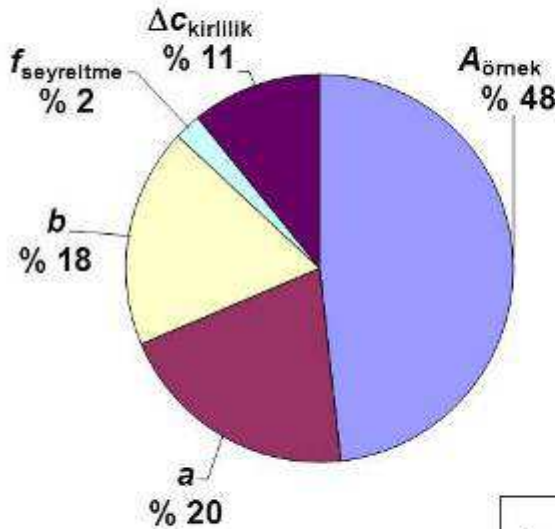
¹J. Kragten, Analyst, 1994, 119, 2161-2166 and EURACHEM / CITAC Guide; Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement; 2nd Ed (2000): Appendix E.2: www.eurachem.org.

19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 19



Ana katkılar:

- Tekrarlanabilirlik ve girişimler ($A_{\text{örnek}}$)
- Kalibrasyon (a ve b)
- Kirlilik ($\Delta c_{\text{kirlilik}}$)

$$C_{\text{örnek}} = \frac{(A_{\text{örnek}} - a)}{b} \times f_{\text{seyreltme}} + \Delta C_{\text{kirlilik}}$$

19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 20

- Çoğu zaman model denklem kolayca yazılamaz
- Belirsizlik katkıları kolayca hesaplanamaz

Çünkü:

- Çoğu zaman matriksten analiti ayırmak zordur
- Örnekteki diğer bileşenlerinden kaynaklanan girişimler
- Örneğin homojen olmaması

Bütün önemli belirsizlik kaynaklarının doğru şekilde hesaplanamaması ya da buradaki kayıplar belirsizliğin küçülmesine neden olur!

Bir sonraki yaklaşımı kullan – tekli laboratuvar...

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 21

Senaryo 1

Laboratuvarda yeni prosedüre geçilir

Senaryo 2'ye benzer yaklaşım fakat uygulanabilen hiçbir QC verisi bulunmamaktadır. Validasyon verileri kullanılır.

Senaryo 2

Hali hazırdaki prosedür

Belirsizliğin hesaplanması veya var olan belirsizlik hesabının var olan validasyon ve kalite kontrol verileri kullanılarak güncellenmesi

**Buradaki örnek
Senaryo 2'ye bir
örnektir**



Example in detail in Nordtest
Technical Report 537 (2005)
<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 22

Bu yaklaşımda belirsizlik kaynakları aşağıdaki şekilde gruptandırılır:

Tipik ölçüm prosedürü süresince karşılaşılan tüm varyasyon kapsamı, beklenen değerlerin aralığı ve rutin kullanım süresince prosedür kapsamındaki örnek tipleri. **Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik***, s_{RW} i farklı derişimlerde kalite kontrol verilerinden **elde edilebilir** (senaryo 2).

Laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik* şartları altında genel bias Doğrulukla ilişkili belirsizlik bileşenini **örneğin $u(bias)$ hesaplamak için** sertifikalı referans malzeme (CRM), referans prosedürlerle karşılaştırma, spike ve PT kullanılabilir.

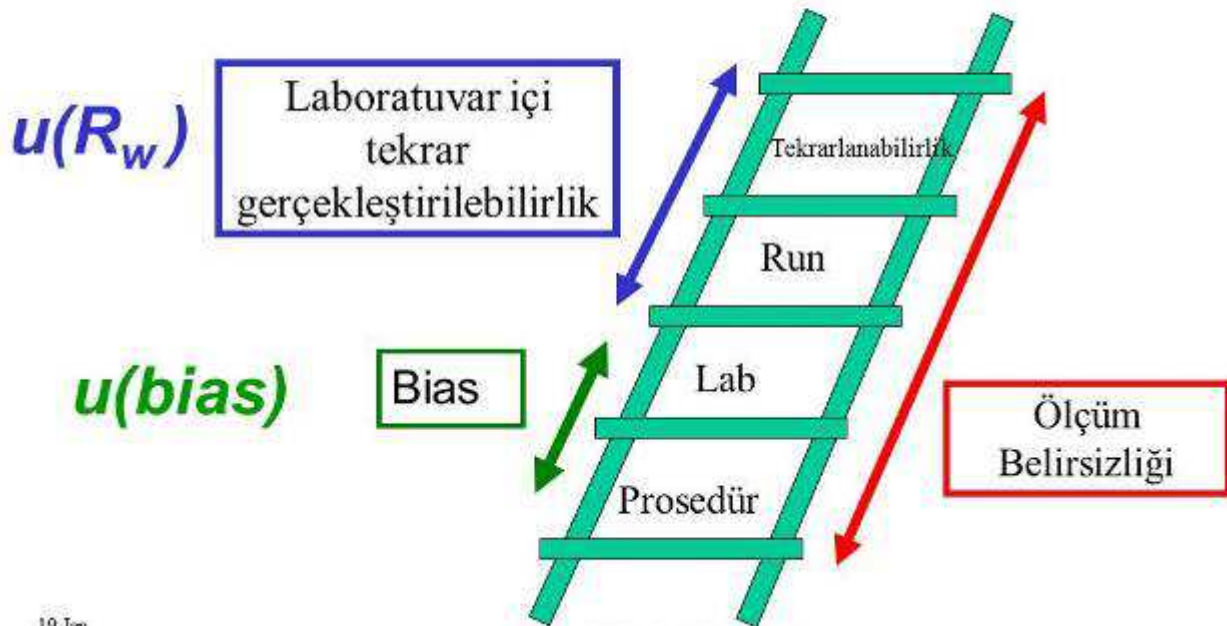
*Not – VIM’de laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik için ara kesinlik terimi de kullanılmaktadır.

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 23

Belirsizlik bileşenlerini gösteren hata merdiveni



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 24

- $u(R_w)$ sonuçların uzun zamanda değişimi göze alındığındaki belirsizlik bileşenidir – laboratuvar içi tekrar gerçekleştirilebilirlik (s_{Rw})
- İdeali bir laboratuvar için bir prosedür kullanımı:
 - Farklı günler – daha uzun süre daha sağlam sonuçlar elde edilmesini sağlar
 - Farklı personel
 - Farklı partideki reaktifler
 - Bütün cihazlar- laboratuvar içindeki çeşitli cihazlar kullanılabilir
 - Test örneğine benzer örnekler – matriks, derişim, homojenlik
 - ...

Önemli:

$$\text{Tekrarlanabilirlik} < \text{Laboratuvar için tekrar gerçekleştirilebilirlik} < \text{Bileşik belirsizlik}$$

$$s_r < s_{Rw} < u_c$$

19 Jan

© European Union, 2011

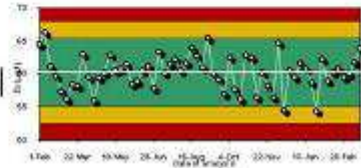
Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 25

Eğer kalite kontrol örneği tüm prosedürü kapsıyorsa

$$u(R_w) = s_{Rw} \text{ bu seviyedeki}$$

- X grafiğinde uyarı limitleri ($2s$)
 - Tüm ölçüm prosedürünü kapsayan kararlı kontrol örneğinin kullanılması



Normal olarak hem düşük hem de yüksek derişimlerde. Burası düşük derişim

Kontrol örneği analizi tüm analitik prosedürü kapsamalıdır

Tatlı sudaki amonyak
0.2 mg L⁻¹ de X grafiğinde: kontrol limitleri \pm % 3,34'ye ayarlanır
Böylece $u(Rw) = \% 3,34/2 = \% 1,67$

19 Jan

© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 26

- **Potansiyel bias hesaplanabilir:**
 - Referans prosedür ile aynı örneğin analizinden
 - **Farklı** sertifikalı referans malzemelerin analizinden (CRM)
 - Çeşitli PT çalışmalarından
 - Spike deneylerinden
- **Potensiyel biasın farklı derişim seviyeleri ve farklı örnek tipleri için ayrı ayrı hesaplanması gerekebilir**

İdeal olan: çeşitli referans ölçümler, çeşitli sertifikalı referans malzemeler, çeşitli PTler, gibi, çünkü bias birçok durumda matriks ve derişime bağlı olarak **değişecektir**

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 27

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

Bu bileşen laboratuvarın C_{ref} sonuçlarının **ortalama biasının belirsizlik** hesabıdır

Bu bileşen referans değerin C_{ref} **ortalama belirsizlik** hesabıdır

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 28

Bias ve referans değerin belirsizliği rölatif olarak aşağıdaki şekilde hesaplanır

$$bias (\%) = \frac{(\bar{x}_i - x_{ref})}{x_{ref}} \cdot 100 \quad u(Cref, \%) = \frac{U(Cref)}{2x_{ref}} \cdot 100$$

“Ortalama” ortalama karekök kullanılarak hesaplanır:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_{CRM}}} \quad u(Cref) = \sqrt{\frac{\sum u(Cref_i)^2}{n_{CRM}}}$$

**NOT: n kullanılan CRM'in sayısını ifade eder
örneğin belirlenen farklı bias sayısı için**

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 29

Amonyak için CRM'nin bulunmamaktadır– Bu durumda PT sonuçları kullanılır

PT Çalışması	Nominal değer x_{ref}	Laboratuvar sonucu x_i	“Bias”	CV_R	Laboratuvar sayısı
Yıl	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	%	%	
1999 1	81	83	2,5	10	31
2	73	75	2,7	7	36
2000 1	264	269	1,9	8	32
2	210	213	1,4	10	35
2001 1	110	112	1,8	7	36
2	140	144	2,9	11	34
Ortalama değer			+ 2,20		34
RMS			2,26	8,9	-

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 30

Tatlı sudaki amonyak

Bias'ın ortalama karekök değeri

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{2,5^2 + 2,7^2 + \dots 2,9^2}{n_{PT}}} = \%2,26$$

Atanan değer belirsizliği – ortalamanın standart sapması

$$u(Cref) \% = \frac{\overline{CV}_R}{\sqrt{n_{Lab}}} = \frac{8,9}{\sqrt{34}} = \%1,5$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{2,26^2 + 1,5^2} = \%2,71$$

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 31

- Temel eşitlik:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

Laboratuvar içi
tekrar
gerçekleştirilebilirlik

Laboratuvarın
belirsizliğinin
hesaplanması ve prosedür
bias'ı

Tatlı sudaki
amonyak

$$u_c = \sqrt{1,67^2 + 2,71^2} = \%3,18$$

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 32

Şimdi laboratuvarlararası yaklaşım - adım 4



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 33

Laboratuvarlar arası validasyonu yaklaşım Adım 4
Belirsizlik bileşenlerinin hesaplanması

Benzer test materyalini ve ISO 5725 Ölçüm Metotlarının Doğruluğunda (gerçeklik ve kesinlik) ifade edilen aynı prosedürleri kullanan laboratuvarların sonuçlarından

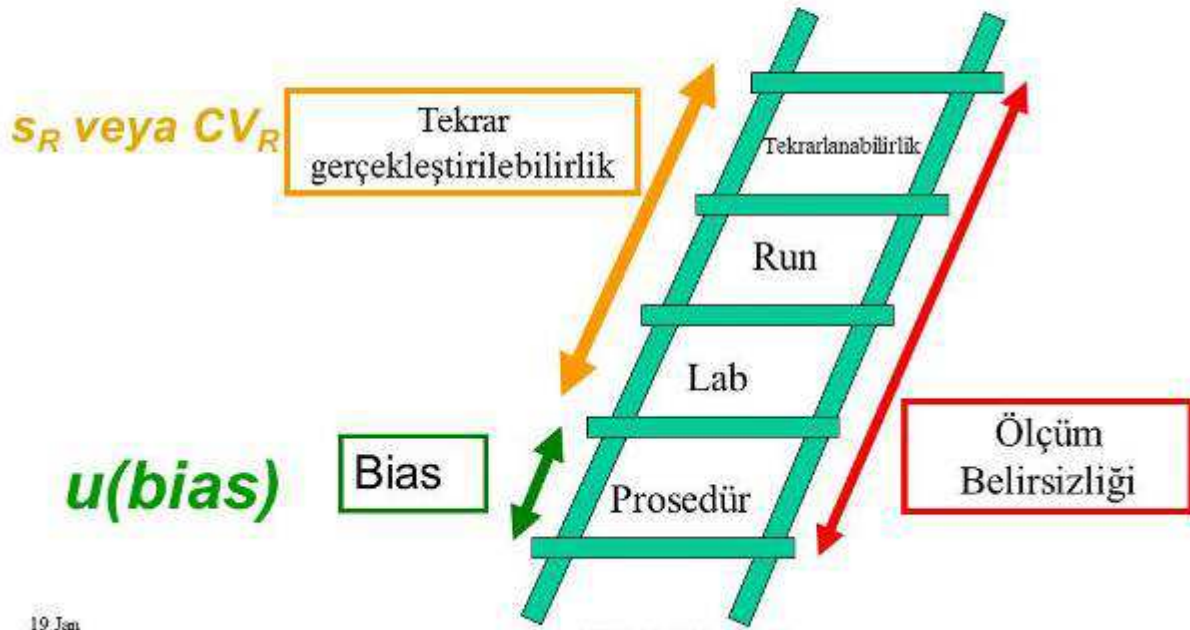
- Veriler genellikle standart prosedürler (örneğin ISO) veya laboratuvarlar arası validasyon raporlarından elde edilir.
- Prosedür bias verisi mevcut olabilir
 - Prosedür biası genellikle küçüktür

Laboratuvar olası laboratuvar biasını araştırmalıdır

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 34



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 35

Table B.1 — Precision data for the determination of ammonium(N)
with flow injection analysis (FIA) and spectrometric detection

Sample No	Matrix	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	\bar{x} mg/l	<i>s_R</i> mg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> mg/l	<i>CV_r</i> %
1	Drinking water ^a	15	56	6,67	0,284 1	0,027 9	9,81	0,011 4	4,01
2		15	54	10,0	0,901 9	0,038 2	4,24	0,017 6	1,95
3	Surface water ^b	15	55	8,33	0,531 8	0,026 1	4,91	0,016 5	3,10
4									

0,28 mg L⁻¹'de
CV_R
% 9,81

EN-ISO 11732:2005
Water quality –
Determination of
ammonium nitrogen

<i>l</i>	is the number of laboratory sets (four values each per set);
<i>n</i>	is the number of outlier-free individual analytical values;
<i>o</i>	is the relative number of outliers;
\bar{x}	is the total mean;
<i>s_R</i>	is the standard deviation of the reproducibility;
<i>CV_R</i>	is the coefficient of variation of the reproducibility;
<i>s_r</i>	is the standard deviation of the repeatability;
<i>CV_r</i>	is the coefficient of variation of the repeatability.

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 36

Eğer laboratuvarlararası çalışma ISO 5725 ve ISO/TS 21748* göre yapılmışsa;

$$u_c = CV_R$$

Tatlı sudaki amonyak

0.215 mg L⁻¹'de

$u_c = \%10$ veya 0.021 mg L⁻¹

*ISO/TS 21748:2004 "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation"

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 37

(PT yaklaşımı)

PT çalışmalarında laboratuvarlar farklı prosedürler kullanabilir

- Katılımcı laboratuvarların standart sapması s_{PT} **ham veri** olarak belirsizliğin **başlangıç tahmini** olarak kullanılabilir
 - Eğer laboratuvarlar aynı prosedürü kullanıyorsa bu işe yarar

PT yaklaşımının kullanımı genellikle tavsiye edilmez

- Bu örnekte, CV_{PT} genellikle CV_{PT} genellikle % 9 – 11 derişim aralığında örneğin; benzer durum laboratuvarlar arası karşılaştırmada verilen CV_R de benzerdir.

$$u_c = CV_{PT} = \%10$$

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 38

Şimdi tüm yaklaşımlar- adım 7



19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 39

Tüm yaklaşımlar Adım 6
Genişletilmiş belirsizliğin hesaplanması

Genişletilmiş belirsizlik U , bileşik standart belirsizliğin $u_c(y)$ kapsam faktörü k ile çarpılması sonucunda elde edilir

$$U = k \cdot u_c$$

Azot olarak ifade edilen amonyak: $C_{\text{örnek}} = (0,215 \pm U) \text{ mg L}^{-1}$

Yaklaşımlar	k	$U/(\text{mg L}^{-1})$	U rölatif %
Modelleme	2	0,012	6
Tekli laboratuvar	2	0,014	7
Laboratuvarlararası	2	0,043	20

Aralık $[y - U, y + U]$ ölçülene atfedilen değerlerin dağılımının yaklaşık % 95'ini ($k = 2$ olması durumunda) kapsayan aralıktır.

19 Jan
© European Union, 2011

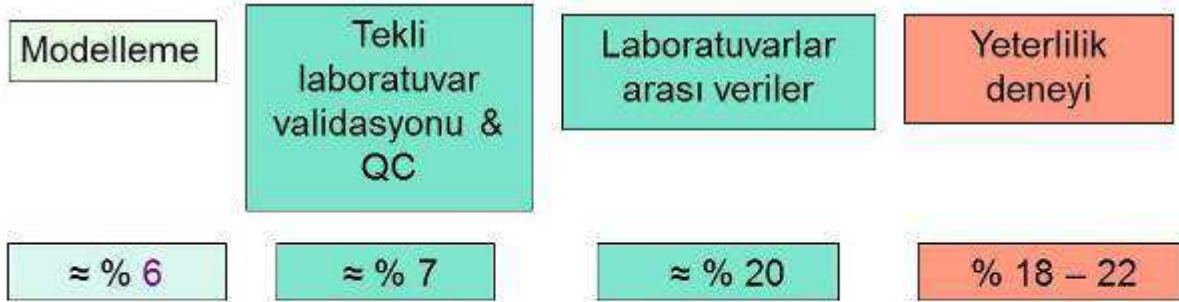
Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 40

GUM prensipleri

Tatlı suda amonyak– düşük seviyelerde 0,2 mg L⁻¹
ISO 7150-1 veya EN-ISO 11732 göre

dayanır ...



Bu belirsizlikler farklı ölçüm koşullarını işaret eder

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 41

Sonuçlar

- Eğer
 - Yeterlilik ve zaman
 - Hesaplamaları etkileyen tüm önemli veriler varsa
 - Modelleme yaklaşımını kullan
- Eğer
 - Validasyon verileri
 - Kalite kontrol verileri ve bias hesabındaki sonuçlar (referans prosedür, CRM, PT, spike) varsa
 - Tekli laboratuvar validasyonu yaklaşımını kullan
- Eğer kapsam içersinde oldukça iyi standardize edilmiş prosedür kullanılıyorsa
 - Laboratuvarlar arası validasyon yaklaşımı kullan

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 42

Amaca ve eldeki verilere bağılı
olarak belirsizliği hesaplamak
için farklı yaklaşımlardan bir
tanesi seçilebilir

NOT

Hesaplanan belirsizlik farklı ölçüm koşullarını
işaret edebilir

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 43

1) Sorular ?

2) Sunumun Değerlendirilmesi

19 Jan
© European Union, 2011

Belirsizlik Yaklaşımları-2

Slayt 44

Telif Hakkı

© Avrupa Birliği, 2011

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.



Analitik Kimya için İstatistik Bölüm I

© European Communities, 2003-2010



İçerik I

İstatistik üzerine TrainMiC sunumlarının içeriği :

Bölüm 1:

- Tekrarlanan ölçümler için istatistik
- Ölçüm belirsizliğin hesaplanması için istatistik
- Önem Testleri
- Ölçüm sonuçlarının raporlanması

Bölüm 2 :

- Kalibrasyon metotları: **regresyon ve korelasyon**
- Doğrusal regresyon
- Alfa ve beta hataları
- Algılama sınırı
- Anova one way

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 3

© European Communities, 2003 - 2010

Genel Bakış

- Tekrarlanan ölçümler için istatistik
 - Normal dağılım
 - Genel İstatistik parametrelerinin hesaplanması
- Ölçüm belirsizliğin hesaplanması için istatistik
- Önem testleri
 - Sonuç istatistiki olarak anlamlı bir farka sahip midir?
- Ölçüm sonuçlarının raporlanması
 - Anlamlı sayılar
 - Sonuçların yuvarlanması

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 4

© European Communities, 2003 - 2010

Tekrarlanan Ölçümler için İstatistik

10 July 2010

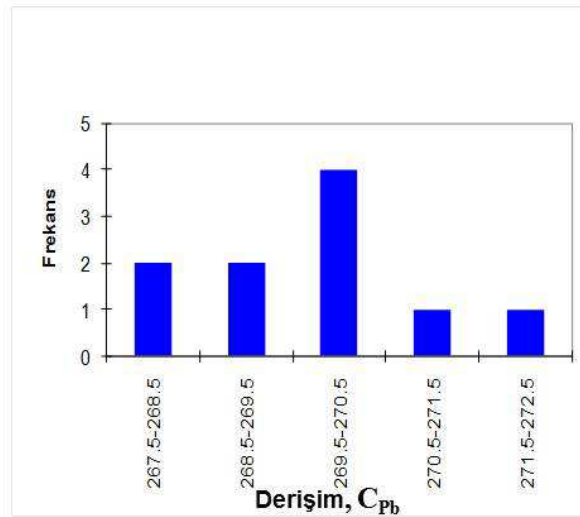
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 5

Frekans Dağılımı

Şaraptaki Kurşun Derişimi (ng g ⁻¹)	
271.4	268.4
267.8	269.6
268.7	272.5
269.5	270.1
269.6	268.6

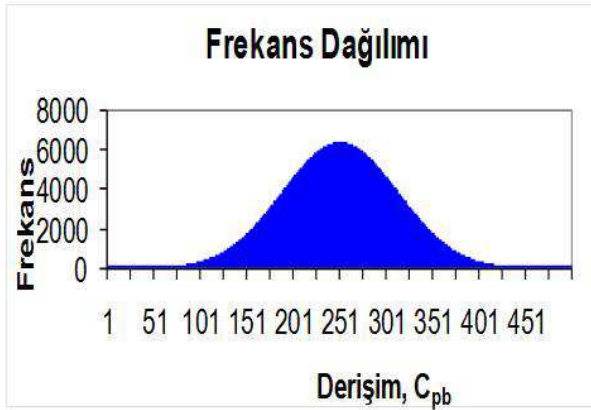


10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 6



Birkaç kaynağın ölçüm sonuçlarına katkısı vardır.

Uygulamada bütün ölçümlerin normal dağılım gösterdiklerini varsayabiliriz

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 7

© European Communities, 2003 - 2010

Normal dağılım, diğer bir ismiyle **Gauss dağılımı**, bir **sürekli olasılık dağılımıdır** ve “normal dağılım eğrisi” olarak adlandırılan bir eğri ile tanımlanabilir.

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Bu fonksiyon μ (popülasyon aritmetik ortalaması) ve σ (popülasyon standart sapması) ile tanımlanabilir.

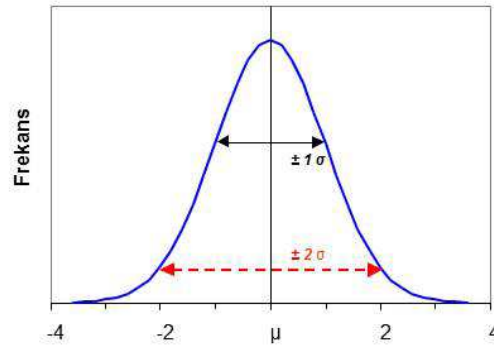
σ değerlerin dağılımını tanımlamaktadır.

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 8

© European Communities, 2003 - 2010



Popülasyon: tüm olası veriler mevcuttur, böylelikle μ ve σ hesaplanabilir

Örnek: sadece popülasyonun altkütmesi bilinir, bu durumda x ve s , μ ve σ değerlerinden belirlenebilir

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 9

Tekrarlanan ölçümlerin dağılımı

n değere ait bir set için x_i

Standart Sapma

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Ortalama

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)$$

Ortalamanın standart sapması

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$

Varyans

$$V(x_i) = s^2(x_i)$$

Bağıl standart sapma ya da Varyasyon katsayısı

$$RSD = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \text{ veya } RSD (\%) = CV \% = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \cdot 100$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 10

Cihaz

Ölçüm sonuçları (x_i)

$$\bar{x}_i = 5.65$$

Ortalama

$$s(x_i) = 0.74$$

Standart sapma

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = 0.17$$

Ortalamanın
standart
sapması

$$n = 20$$

$$\nu = 19$$

5.70
5.94
5.82
5.80
5.08
6.73
6.30
4.92
5.75
5.32
6.82
5.79
5.80
3.66
5.04
5.51
6.46
6.28
5.46
4.74

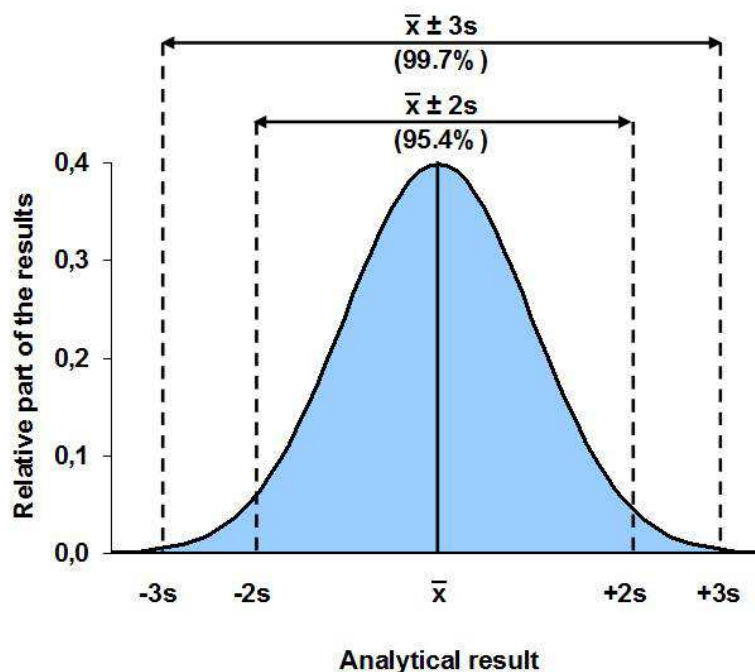
10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 11

$\bar{x} \pm 1s$	68 %
$\bar{x} \pm 2s$	95.4 %
$\bar{x} \pm 3s$	99.7 %



10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 12

Ölçüm belirsizliğinin hesaplanması için İstatistik

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 13

© European Communities, 2003 - 2010

GUM'a göre birleşik ve genişletilmiş belirsizlik

Girdi miktarları arasında bir korelasyon olmadığında
Birleşik standart belirsizlik, belirsizlik dağılımı ilkesine
göre birleşik varyansın karesi olarak hesaplanır :

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

Genişletilmiş belirsizlik, U , birleşik standart belirsizliğin
kapsam faktörü **k** ile çarpılmasıyla elde edilir:

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

genellikle $k = 2$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 14

© European Communities, 2003 - 2010

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$u_c^2(Y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

$$u_c(Y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_2} u(x_2) \right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_n} u(x_n) \right]^2}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 15

"Belirsizlik Dağılımı" İlkesi-
Örnekler

$$Y = (x_1 + x_2)$$

$$Y = (x_1 - x_2)$$



$$u(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$

$$Y = (x_1 \cdot x_2)$$

$$Y = (x_1 / x_2)$$



$$\frac{u(y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2}$$

$$Y = (x_1 \cdot x_2) \pm x_3$$

$$Y = (x_1 / x_2) \pm x_3$$



$$u(y) = \sqrt{\left(x_1 \cdot x_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2} \right)^2 + u(x_3)^2}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 16

A Tipi belirsizlik hesaplaması:

ölçüm serilerinin istatistiksel analizidir.

A Tipi belirsizlik hesaplanması deneyimlere dayanır ve ölçülen değerlerin standart sapmasına bağlı olarak niceliği belirlenir.

Standart belirsizlik = Standart sapma

B Tipi belirsizlik hesaplaması:

istatistiksel analizlerden başka anlamları ile [GUM, 2008]
(önceki deneyimler, literatür verileri, imalatçı bilgileri, uzman tahminleri)

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 17

© European Communities, 2003 - 2010

Verilerin ifadesi

Farklı belirsizlik kaynaklarını birleşik hale getirmeden önce, tüm belirsizlik kaynakları standart belirsizlik haline getirilmelidir/ifade edilmelidir.

mevcut ise:

- | | |
|---|-------------|
| – standart sapma: | olduğu gibi |
| – belirlenmiş ölçüm aralığı
ve dağılım | çevir |
| – güven aralıkları: | çevir |
| – genişletilmiş belirsizlikler: | çevir |

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 18

© European Communities, 2003 - 2010

Limitler arasındaki değer

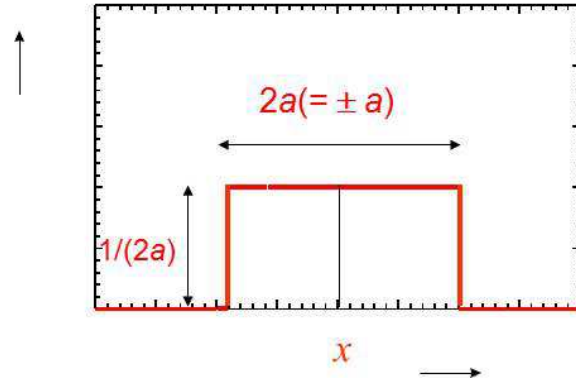
$$a_- \dots a_+$$

Beklenti

$$y = x \pm a$$

Hesaplanan standart sapma

$$s = u(x) = a / \sqrt{3}$$



Değerin aralığın herhangi bir yerinde bulunma olasılığı eşittir

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 19

© European Communities, 2003 - 2010

Dikdörtgen dağılım için bir örnek

Sertifikalar veya başka açıklamalar, belirli bir güvenilirlik düzeyini belirtmeksizin değer olabileceği sınırları verebilir.

“Muhtemelen bu değer ölçüm aralığının içinde bir yerdedir”

Dikdörtgen dağılım genellikle:

ortalama değer ve ölçüm aralığı($\pm a$)’na bağlı olarak tanımlanır

Örnek

Bir kalibrasyon standartının derişimi $(1000 \pm 2) \text{ mg L}^{-1}$ olarak tayin edilmiştir. Dikdörtgen dağılım olarak varsayarak rectangular, standart belirsizlik:

$$u(x) = a / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1.16 \text{ mg L}^{-1}$$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 20

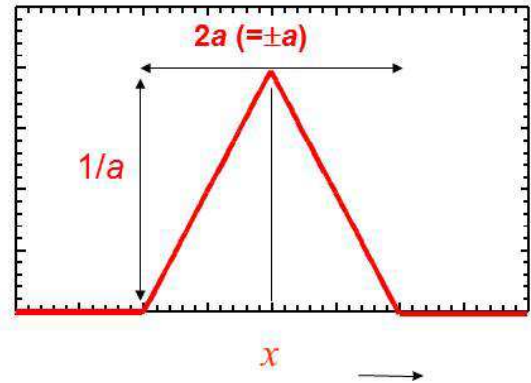
© European Communities, 2003 - 2010

Bu dağılım ölçüm aralığının merkezine yakın olan değerlerin uç değerlere yakın olanlara göre daha muhtemel olduğu önerildiğinde kullanılır

$$y = x \pm a$$

Hesaplanan standart sapma:

$$s = u(x) = a / \sqrt{6}$$



10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 21

Üçgen dağılım için bir örnek

Nominal değere yakın değerler, sınır değerlere yakın olanlardan daha olasıdır.

Örnek (hacimsel cam malzeme)

Üretici tarafından balonjoje için bir hacim belirtilmiş:
(100 ± 0.1) mL T = 20 °C.

Nominal değer en olası olanı!

Üçgen dağılım kabul ettiğimizde standart belirsizlik:

$$u(x) = a / \sqrt{6} = 0.1 / \sqrt{6} = 0.04 \text{ mL}$$

Şüphe varsa, dikdörtgen dağılım kullanın

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 22

Bireysel ölçüm sonuçları ortalama değer etrafında dağılım gösterir.

Ortalama değerin (μ) hesaplanması, $(1-\alpha)$ olasılığıyla ve “ $n-1$ ” serbestlik derecesiyle beraber **Güven Aralığına** bağlıdır (GA)
($n = \text{tekrar sayısı}$)

$$95 \% \text{ CI} = t_{(0.05, n-1)} \cdot s / \sqrt{n}$$

GA, standart belirsizliğe çevrilirken, $t_{(0.05, n-1)}$ ile bölünür.

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 23

© European Communities, 2003 - 2010

t -dağılımı
(Öğrenci t-dağılımı)

Olasılık dağılımı, popülasyon normal olarak dağıldığında kullanılır. Ancak örnek boyutu küçüktür.

Örneğin ortalaması \bar{x} ve örneğin standart sapması $s(x_i)$ ise;

Nicelik:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s(x_i) / \sqrt{n}}$$

$\nu = n - 1$ serbestlik derecesiyle birlikte bir t dağılımına sahiptir.

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 24

© European Communities, 2003 - 2010

Önem Testi

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 25

Önem testi - genel bakış

Bir popülasyon hakkında verilen güvenilirlik düzeyinde bir karar verilirken, popülasyona ait bir örnek hakkındaki gözlemler baz alınır.

Ele alınabilecek testler :

- t testi
 - 1) ortalama ve referans değer arasında 2) iki veri seti arasında (ortalamaların farkı) ya da 3) bir dizi ölçüm arasında kayda değer bir fark olup olmadığı test etmek için kullanılır.
- F testi
 - İki farklı veri setinin dağılımları arasında kayda değer bir fark (s farkı) olup olmadığı test etmek için kullanılır.

10 July 2010

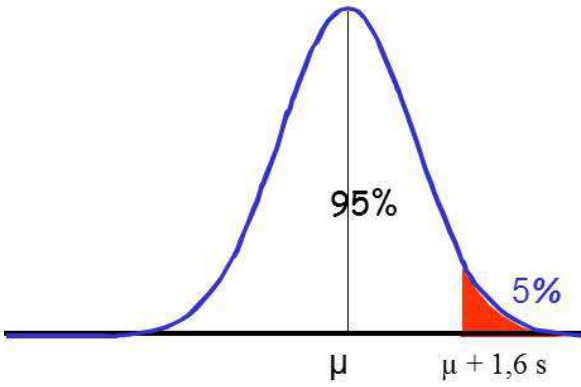
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 26

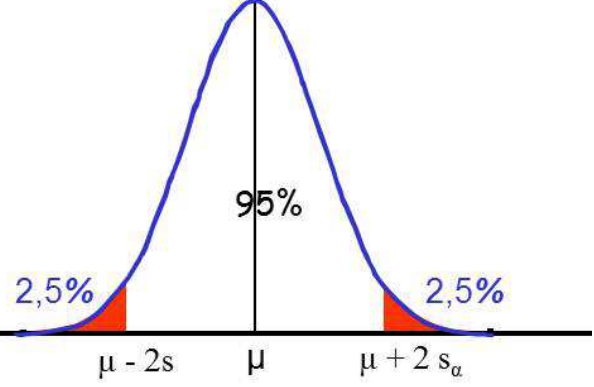
Tek kuyruklu

- ☐ x 'in $\mu + 1,6 s$ den küçük olma olasılığı
☒ x 'in $\mu + 1,6 s$ den büyük olma olasılığı



Çift kuyruklu

- ☐ x 'in $\mu \pm 2s$ aralığında bulunma olasılığı
☒ x 'in $\mu \pm 2s$ aralığının dışında olma olasılığı



10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 27

© European Communities, 2003 - 2010

Önem testi - 8 adım

1. Soruyu formülleştir
2. Testi seç
3. Tek/Çift kuyruklu karar ver
4. Anlamlılık seviyesini seç
5. Null ve Alternatif hipotezleri tanımla
6. Kritik değeri belirle
7. Uygun eşitlikleri kullanarak test istatistiklerini değerlendir
8. Kararlar ve sonuçlar

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 28

© European Communities, 2003 - 2010

1. Soruyu formülleştir
2. Testi seç
3. Tek/Çift kuyruklu karar ver
4. Anlamlılık seviyesini seç

Anlamlılık seviyesi olasılıkla alakalıdır

0.05 anlamlılık seviyesiyle ilgili olarak %95 güvenilirlik düzeyi uygundur.

%95 güven aralığında hata yapma olasılığı %5'tir, bu doğrulandığında null hipotezi reddedilmiş olur.

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 29

© European Communities, 2003 - 2010

5. Null ve Alternatif hipotezleri tanımla

Null hipotezi H_0

- Null(sıfır, boş) terimiyle burada kastedilen, rastgele bir varyasyona atfedilenden farklı olarak, gözlemlenen değerle bilinen değer arasında bir fark olmadığıdır, ($\mu = x$)

Alternatif hipotez H_1

- Null hipotezinin zıttıdır – Bir fark vardır

($\mu \neq x$), x örnek ortalaması olduğunda, μ gerçek değerdir.

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 30

© European Communities, 2003 - 2010

H_0 "Ortalama değer gerçek değere eşittir" $\mu = x_0$

H_1 "Ortalama değer verilen değerden küçüktür" $\mu < x_0$

tek kuyruklu test

H_0 "Ortalama değer gerçek değere eşittir" $\mu = x_0$

H_1 "Ortalama değer verilen değerden büyüktür" $\mu > x_0$

tek kuyruklu test

H_0 "Ortalama değer gerçek değere eşittir" $\mu = x_0$

H_1 "Ortalama değer verilen değere eşit değildir" $\mu \neq x_0$

çift kuyruklu test

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 31

© European Communities, 2003 - 2010

6. Kritik değeri belirle

- Bir hipotez testi için **Kritik değer**, bir örnekteki test istatistiğine ait null hipotezinin kabul ya da reddedileceğini belirlerken karşılaştırılan bir eşittir.
- Herhangi bir hipotezdeki kritik değer için :
 - *Gerekli önem seviyesi*
 - *Serbestlik derecesi*
 - *Test çift taraflı mı tek taraflı mı*
- Kritik değerler tablolarda bulunur (veya Excelde)

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 32

© European Communities, 2003 - 2010

7. Uygun eşitlikleri kullanarak test istatistiklerini değerlendir

8. Kararlar ve sonuçlar

hesaplanan test değeri < kritik değeri

- Seçilen güvenilirlik düzeyinde önemli bir fark yok (verilen deneysel şartlar altında)

hesaplanan test değeri > kritik değeri

- Seçilen güvenilirlik düzeyinde önemli bir fark var (verilen deneysel şartlar altında)

*Önem testi, seçilen güvenilirlik düzeyinde **Null Hipotezini** reddetmek için yeterli bir kanıt olup olmadığını gösterir*

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 33

Kritik değeri

- t and F testleri için kritik değeri tablolarından ya da Excelden bulunabilir

Her önem testi bir kritik değeri sahiptir

- Önem testi tipi: bir ve iki örnekle t-test, ikili t-test or F- test
- Tek ya da çift kuyruklu test
- Serbestlik derecesi
- Güvenilirlik düzeyi

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 34

Deneysel ölçüm ortalamasının referans bir değerle ya da nominal bir değerle karşılaştırılması

$$t_{deneysel} = (\bar{x} - x_0) / \frac{s}{\sqrt{n}}$$

s ölçüm standart sapması, n ölçüm sayısı, \bar{x} ölçümlerin ortalaması, x_0 bilinen değer

t_{kritik} değeri, $\alpha = 0.05$ ve serbestlik derecesi $\nu = n-1$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 35

© European Communities, 2003 - 2010

Popülasyondan standart sapmaları arasında anlamlı bir fark olmayan iki örnek alındığında, iki farklı deneyin ortalamalarının karşılaştırılması, aşağıdaki şekilde formülleştirilir:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

s_p birleşik (pooled) standart sapma, n ölçüm sayısı, \bar{x}_1 \bar{x}_2 ölçüm ortalamaları, $\nu = n_1 + n_2 - 2$ serbestlik dereceleri

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 36

© European Communities, 2003 - 2010

İki farklı ölçüm setinin ortalamalarının karşılaştırılmasında, iki örneğin ölçümüne ait standart sapmaları arasında anlamlı bir fark varsa:

$$t_{\text{deneysel}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

t_{kritik} tablo değeri için serbestlik derecesi ν :

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}\right)}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 37

- Birkaç farklı örneğe iki farklı ölçüm metodu uygulanabilir ve sonuçlar karşılaştırılabilir
- Bu durumda t -değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

$$t_{\text{hesaplanan}} = \frac{\bar{d}_{\text{fark}}}{s_{\text{fark}} / \sqrt{n}}$$

\bar{d}_{fark} ve s_{fark} ortalama ve standart sapma (d_i 'ye ait)

d_i : ikili ölçüm değerleri arasındaki fark

- Kritik t -değeri $n-1$ serbestlik derecesi ve seçilen güvenilirlik düzeyine göre t -tablosundan bulunur.

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 38

F testi iki farklı ölçüm setinin varyanslarının karşılaştırılmasında kullanılır

- F testinde iki farklı örneğin varyanslarının oranı dikkate alınır, bir başka deyişle bu ifade; standart sapmalarının karelerinin oranıdır: s_1^2/s_2^2 .
- Soru: are the spreads different i.e. İki farklı veri seti, iki farklı popülasyondan mı gelir?

Bu karşılaştırmanın iki şekli olabilir:

1. A Metodunun kesinliği B Metodunun kesinliğinden büyük müdür (tek kuyruklu) ?
2. A Metodunun kesinliği B Metodunun kesinliğinden anlamlı olarak fark gösterir mi (çift kuyruklu) ?

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 39

© European Communities, 2003 - 2010

- F-değeri soruya göre hesaplanır:

$$F_{hesap.} = s_1^2/s_2^2, s_1^2 > s_2^2 \text{ olduğunda}$$

Bulunan oran F_{kritik} değeri ile karşılaştırılır:

- F_{kritik} α ve uygun ν_1, ν_2 için (tek kuyruklu test)
- F_{kritik} , $\alpha/2$ ve uygun ν_1, ν_2 için (çift kuyruklu test)
- $F_{hesap.} < F_{kritik}$ ise s_1^2 ve s_2^2 verilen güvenilirlik düzeyine göre önemli bir fark göstermemektedir
- $F_{hesap.} < F_{kritik}$ ise s_1^2 ve s_2^2 verilen güvenilirlik düzeyine göre önemli bir fark göstermektedir.
- F_{kritik} iki serbestlik derecesine dayandırılır:
- $\nu_1 = n_1 - 1$ and $\nu_2 = n_2 - 1$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 40

© European Communities, 2003 - 2010

Ölçüm sonuçlarının raporlanması

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 41

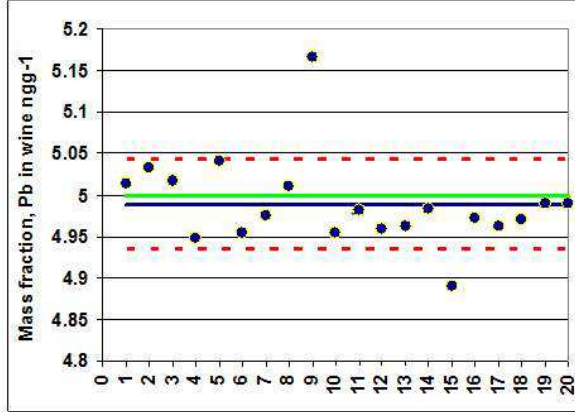
Raporlama

- Outlier testleri
- Anlamlı rakamlar
- Sonuçların yuvarlanması
- Genişletilmiş belirsizlikle raporlama

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 42



Veri	
1	5.01
2	5.03
3	5.02
4	4.95
5	5.04
6	4.96
7	4.97
8	5.01
9	4.97
10	4.96
11	4.98
12	4.95
13	4.96
14	4.98
15	4.89
16	5.16
17	4.96
18	4.97
19	4.98
20	4.99

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 43

- Makul olmayan/mantıksız sonuçları diğerlerinden ayırmakta kullanılır.
- Grubbs' testini kullanmak için, H_0 test edilir
- H_0 : aynı popülasyondan gelen tüm ölçümler
- G değeri hesaplanır: $G_{calc.} = |x_i - \bar{x}| / s$

x_i şüpheli değer olduğunda, s ve \bar{x} şüpheli değerle hesaplanır

- $G_{hesap.} > G_{kritik}$ şüpheli değer atılabilir.

• *Sadece istatistiksel alanlardaki atma işlemi sorgulanabilir!!!*

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 44

- Sıfır haricindeki tüm rakamlar anlamlıdır - **1.234 g 4 anlamlı rakam içerir**
- Sıfır olmayan rakamlar arasındaki sıfırlar anlamlıdır - **1002 kg 4 anlamlı rakam içerir**
- Sıfır olmayan rakamın sol tarafındaki sıfırlar anlamlı değildir - **0.01°C sadece 1 anlamlı rakam içerir**
- Ondalık noktasının sağında kalan sıfır anlamlıdır - **0.0230 mL 3 anlamlı rakam içerir**

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 45

Ölçüm sonucunun genel sunuşu : $(201 \pm 26) \text{ ng g}^{-1}$

Bir sonuçtaki anlamlı rakamların sayısı güvenilirlik derecesinin sayısal bir göstergesidir.

Hesaplamalar sırasında tüm rakamları koruyunuz

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 46

- ” Bazı durumlarda müteakip hesaplamalardaki yuvarlamalardan kaçınmak ilave rakamları tutmak gerekebilmesine rağmen, $u_c(y)$ ve U değerlerini ifade etmek için en fazla iki anlamlı rakam kullanmak kafidir.”

(GUM 7.2.6)

U ve x ($y = x \pm U$) ondalık hanelerinde aynı sayıda anlamlı rakama sahip olmalıdır!

Ölçüm belirsizliği hesaplandığında sonuçları yuvarlayın!

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 47

© European Communities, 2003 - 2010

Sonuçları belirsizlikle raporlamak?

Sonuç aşağıdaki gibi verilebilir:

$$C_{Cd} = (21.4 \pm 4.2) \text{ mg kg}^{-1}$$

- Fakat 4.2 nedir?
- Standart sapma ?
 - Dikdörtgensel dağılım aralığı?
 - Üçgen dağılım aralığı?
 - Serbestlik derecesi içermeyen güven aralığı?
 - Serbestlik derecesi içeren güven aralığı?
 - Birleşik belirsizlik? u_c
 - Genişletilmiş belirsizlik? U ; “ k ” belirtilmiş midir?

Eğer $C_{Cd} = (21.4 \pm 4.2) \text{ mg kg}^{-1}$ ($k=2$) ise 4.2 genişletilmiş belirsizliktir

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 48

© European Communities, 2003 - 2010

With numbers we can prove everything and the opposite of everything!

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 49

1) Sorular ?

2) Sunumun Değerlendirilmesi

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 50

Telif Hakkı Uyarısı
© Avrupa Topluluğu, 2003-2010

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

3.6 Selection and use of reference materials in Turkish

Referans Malzemelerin Seçilmesi ve Kullanılması

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 1

Sunumun Amacı

- RM ve CRM arasındaki farkın
- Uygun CRM seçimindeki kriterlerin
- CRM'lerin uygun bir şekilde kullanımının
- CRM'lerin, laboratuvarların ölçüm sonuçlarının doğruluğunun ve karşılaştırılabilirliğinden emin olunmasındaki rolünün

Öğrenilmesi

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 2

- Tanımlar
- RM türleri
- RM üretimi
- CRM'lerin seçimi ve kullanımı
- CRM sağlayıcıları
- Kullanıma ilişkin örnekler
- Önemli notlar

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 3

CRM ile ilgili sıkıntı nedir?
Laboratuvarların akreditasyonu!

ISO/IEC 17025 gereklilikleri

- | | |
|---|--|
| ✓ Test ve kalibrasyon metotları ve metot validasyonu(5.4) | → Metot validasyonu için reaktiflerin, kalibrasyon çözeltilerinin ve ölçüm standartlarının gerekliliği |
| ✓ Ekipman (5.5) | |
| ✓ Ölçüm izlenebilirliği(5.6) | |
| ✓ Test ve kalibrasyon sonuçlarının kalitesi (5.9) | → (Sertifikalı) Referans Maddelerin doğru kullanımı |
| ✓ Uygun laboratuvar koşulları | → Sonuçların kontrol ve rapor edilmesi için oluşturulmuş prosedürler |
| ✓ Uygun ekipman | |
| ✓ Eğitimli, tecrübeli ve yetenekli personel | → Örneklerin uygun bir şekilde taşınması ve depolanması |
| ✓ Eğitim prosedürleri ve kayıtları | → Yeterlilik testlerine katılım |

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 4

Burada verilen sunum referans maddelerin
kullanımıyla ilgili en iyi alıştırma
... birçok durumda bu uygulanamaz!

RM'lerin hazırlanmasında Kalite Standartları
bütün üreticiler tarafından
sistematiik bir şekilde uygulanmamaktadır.

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 5

Yaygın olarak kullanılan terimler

- ✓ Ölçüm standartları
 - Ulusal ve Uluslararası standartlar
 - Birincil ve İkincil standartlar
 - Referans standardı
 - Çalışma standardı
- ✓ Referans Malzemeler (RM, CRM, SRM, ERM, ...)
 - Birincil ve İkincil RM
 - İç RM, Laboratuvar RM (LRM), "Kurum içi" RM
 - Matriks RM
- ✓ Kalibrasyon çözeltileri
- ✓ Kontrol malzemeleri

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 6

Referans Malzeme (RM) nominal özelliklerin ölçümü veya kontrolünde kullanım amacına uygun olarak oluşturulan, belirli özelliklere göre kararlı ve yeterince homojen malzeme

(VIM 3, ISO/IEC Rehberi 99:2007)

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 7

RM tanımına ilişkin notlar

Not 1. Bir nominal özelliğin kontrolü, nominal özellik değeri ve ilgili belirsizliği sağlar. Bu belirsizlik bir ölçüm belirsizliği değildir.

Not 2. Büyüklük değeri bilinen ya da bilinmeyen referans malzemeler ölçüm kesinliğinin kontrolünde kullanılabilirken; sadece, büyüklük değeri bilinen referans malzemeler kalibrasyon veya ölçüm gerçekliğinin kontrolünde kullanılabilir.

Not 3. 'Referans malzeme' nominal özelliklerinin yanında büyüklüğü de olan malzemelerden oluşur.

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 8

- *Not 4.* Bir referans malzeme bazen özel olarak üretilmiş bir cihazın içine dahil edilebilir.
- *Not 5.* Bazı referans malzemeler, bir birimler sistemi dışında bir ölçüm birimine metrolojik izlenebilirliği olan büyüklük değerlerine sahiptir. Böyle malzemeler, Dünya Sağlık Örgütü tarafından Uluslararası Birimlerin (IU) atandığı aşıları içerir.
- *Not 6.* Bir ölçümde, bir referans malzeme sadece kalibrasyonda ya da kalite kontrolünde kullanılabilir.
- *Not 7.* Referans malzemenin özellikleri, malzemenin kaynağını ve yapılış işlemini gösteren malzeme izlenebilirliğini içermelidir

- **Sertifikalı Referans Malzeme (CRM)** geçerli prosedürler kullanılarak ilgili belirsizlik değerleri ve izlenebilirlikleriyle beraber bir veya daha fazla belirli özellik değerlerini sağlayan ve yetkili bir kurum tarafından belgelendirilmiş **referans malzeme**

(VIM 3, ISO/IEC Rehberi 99:2007)

Not 1. 'Belge' bir 'sertifika' formatında verilir.

Not 2. Üretim ve sertifikalı referans malzemelerin sertifikalandırılması için prosedürler, örneğin ISO Guide 34 ve ISO Guide 35'de verilmiştir.

Not 3. Bu tanımda, "belirsizlik" hem 'ölçüm belirsizliğini' hem de kimlik ve sıralama gibi bir '**nominal özelliğin** değeri ile ilgili belirsizliği' kapsamaktadır. "İzlenebilirlik", hem 'bir büyüklük değerinin **metrolojik izlenebilirliğini**' hem de 'bir nominal özellik değerinin izlenebilirliğini' kapsamaktadır.

Not 4. Sertifikalı referans malzemelerin belirtilen büyüklük değerleri için metrolojik izlenebilirlik ve bu değerlerle ilgili ölçüm belirsizliği gereklidir.

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 11

Sertifika örneği



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - BD273

Sertifika değeri SI tarafından izlenebilir niteliktedir.

Sertifika, ürün satıldıktan sonra 1 yıl kadar geçerliliğe sahiptir. Kullanılan en düşük örnek miktarı 1 gr'dır.

TOASTED BREAD		
Mass Fraction		
	Certified value ¹⁾ [mg/g]	Uncertainty ²⁾ [mg/g]
Acrylamide	425	29

1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with a coverage factor of $k = 2$, according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 1 g.

NOTE

European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® cooperation agreement between BAM-IRM-ILCC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM® Geel, December 2000

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Rietveldweg 111
2440 Geel, Belgium

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 12

ÖRNEĞİN TANIMI

**SERTİFİKALANDIRMADA
KULLANILAN ANALİTİK
METOTLAR**

KULLANIM TALİMATI
... metot validasyonu ve kalite
kontrol amacına yönelik

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The matrix material ERM-BD273, consists of 30 g of toasted bread powder of particle size smaller than 500 µm, stored in amber glass bottles under inert atmosphere and kept at a temperature of - 20 °C until delivery.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

The participant laboratories applied validated methodologies of their own choice which in all cases included a mass spectrometric detection, coupled to different separation techniques, either gas chromatography or high performance liquid chromatography. Chromatographic columns employed differed in their dimensions and stationary phases. Diverse sample extraction strategies and clean up procedures were used and in some cases derivatisation by bromination was applied. Quantification was performed by mass spectrometry in the presence of an isotopically labelled standard, either deuterated acrylamide or ¹³C₃ acrylamide, employing instrumental conditions and focusing on identification and quantification ions which varied from one method to the other.

PARTICIPANTS

- Eurofins, Wiertz-Egger-Wissen, Hamburg (DE)
- Lebensmittelversuchsanstalt, Wien (AT)
- VWA Keuringsdienst van Waren, Eindhoven (NL)
- Lebensmittelchemisches Institut, Köln (DE)
- Kantonales Labor, Zürich (CH)
- Dublin Public Analyst Laboratory, Dublin (IE)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- German Research Centre of Food Chemistry, Garching (DE)
- Nestlé Research Center, Lausanne (CH)
- General Chemical State Laboratory, Food and Environment Division, Athens (EL)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Stuttgart (DE)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Sigmaringen (DE)
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (BE)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)

The German Research Centre of Food Chemistry contributed to the material characterisation with three different methods, each of them having a different laboratory code assigned.

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

ERM-BD273 is intended for method validation and quality control purposes. The certified value has been assigned to the material as is - no dry mass correction has been applied. ~~Nevertheless the water content of 2.7 ± 0.2 g/100 g has been estimated by Karl Fischer Titration (on 6 units randomly chosen).~~

STORAGE

Upon receipt, the unopened bottles of the material should be kept at a temperature equal to or lower than - 20 °C for long-term storage. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:
(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or
(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-eu.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission - Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retiesweg 111, B-2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32 (0)14 671 723 - Telefax: +32 (0)14 690 40

Page 2 of 2

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 13

Kullanımlarına göre CRM türleri

- Kalibrasyon için saf maddeler
(örnek: AAS için kalibrasyon çözeltisi hazırlamak için kurşun çözeltisi)
- Matriks eşleştirme için saf maddeler (örnek: ICP-OES için Zn/Cu kalibrasyon serisi oluşturmaya yönelik yüksek saflıkta Cu)
- Matriks CRM
(örnek: serum içerisinde kolesterol)
- Fizikokimyasal standartlar
(örnek: belirli erime noktasına sahip benzoik asit)

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 14

Matriks referans malzeme:

Yapısındaki temel, ikincil veya eser miktarda kimyasal bileşenin karakterize edildiği “doğal” maddedir. Örneğin: ilgilenilen bileşiği içeren matriks.

(EA-04/14)

Ölçülenin ne olduğunu hatırlayalım

- **Ölçülen büyüklük:** ölçmeye çalıştığınız şey
 - örnek hazırlama yönteminden bağımsız
(*numunenin tam olarak parçalanmasından sonra, örneğin 'mg kg⁻¹ cinsinden toprakta toplam Pb' miktarı*)
 - örnek hazırlama yöntemine bağlı,
yani işlevsel olarak tanımlanmış ölçülen
(*çeşitli ortamlarda ve/veya çeşitli şartlarda özütleme: Örneğin, 24 saat boyunca 80 °C'de kral suyu ile özütleme işleminden sonra, toprak içerisinde mg kg⁻¹ cinsinden Pb miktarı*)

Metot tanımlanmıştır!

LGC6139(RM) Nehir kil sedimentinde metaller
Özütlenebilen metal bileşikleri içeriği ISO11466 (1995) metodu
kullanılarak belirtilen sıcak *kral suyunda* çözünen metaller miktarlarına
karşılık gelmektedir. Toplam metal içeriği aşağıdaki yöntemlerden en
az bir tanesini kullanarak belirlenmiştir: kimyasal çözünme teknikleri,
X-ray floresansı ve NAA.

Ref. değerler:

Toplam metaller – Al %5.7, Ba 584 mg kg⁻¹, Ca %4.2, Cr 126 mg kg⁻¹,
Cu 96 mg kg⁻¹, Fe %3.2, K %1.8, Mg %1.2, Mn %0.11, Na %0.58, Ni
44 mg kg⁻¹, Pb 176 mg kg⁻¹, Rb 108 mg kg⁻¹, Si %27.4, Sr 154 mg kg⁻¹,
Ti %0.36, Zn 530 mg kg⁻¹

Özütlenebilen metaller – Cd 2.3 mg kg⁻¹, Cr 80 mg kg⁻¹, Cu 92 mg kg⁻¹,
Hg 1.2 mg kg⁻¹, Pb 160 mg kg⁻¹, Ni 38 mg kg⁻¹, Se 0.59 mg kg⁻¹, Zn
513 mg kg⁻¹

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 17

Aşağıdaki basamakların birleşmesinden oluşur:

- Üretim planlaması ve kontrol,
- Malzemenin doğru bir şekilde hazırlanması,
- **Homojenliğinin** ve **kararlılığının** gösterilmesi,
- Malzemenin **karakterize edilmesi** ve
- Ölçüm belirsizliğinin tam olarak hesaplanması

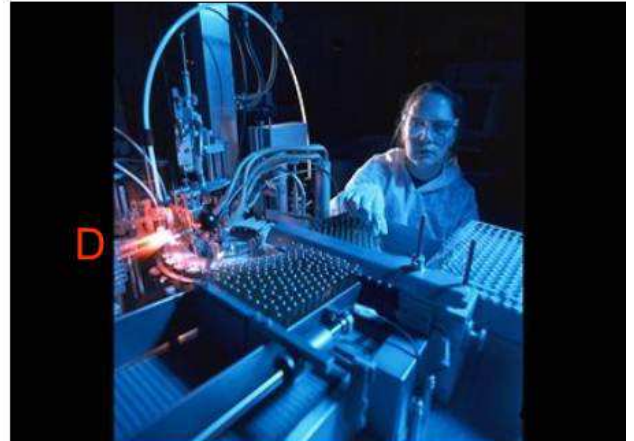
- Teknik yeterlilik
Malzemeyi, özellikle de matriks CRM'i, istenilen özelliklerde uygun bir biçimde hazırlamak için teknik beceri (Know-How) ve altyapı
- Kanıtlanmış yeterlilik
 - sertifikalandırma sürecinde yüksek kaliteli sonuçlar elde etmek
 - sonuçların belirsizliğinin değerlendirilmesi
 - metrolojik izlenebilirliğin sağlanması

Örnek *homojenlik ve kararlılığı göstererek, Hg içeriği ölçümü için 5000 şişe balık örneğinin hazırlanması*

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 19



© IRMM-RM 2003

Belirli bir süre depolanmasından ve taşınmasından sonra, 1 birim reference malzemenin ortalama derişiminin Genişletilmiş Belirsizlik değeri U_{CRM}

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2 + u_{char}^2}$$

\swarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 Kapsam Faktörü Şişeler arasındaki homojenlik Kısa dönem kararlık Uzun dönem kararlılık Karakterizasyon (Sertifikasyon)

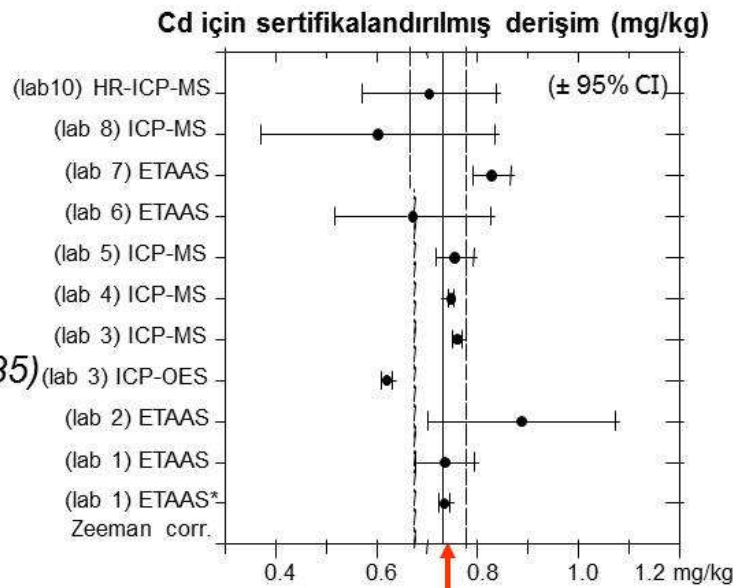
15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 21

Tanımlama-değer atama

- ✓ 1 metot / 1 lab
- ✓ 1 metot / M lab
- ✓ N metot / 1 lab
- ✓ N metot / M lab
- (ISO Rehberleri 34 & 35)
- ✓ değer atamayla



CRM belirsizliğine katkısının incelenmesi

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 22

- Sertifikalandırılmış değerin izlenebilirliğini ifade etmeli
(örn. SI'a veya XYZ metoduyla bulunan değerlere izlenebilirlik)
- Sertifikalandırılmış değerin belirsizliğini ifade etmeli
- Sertifikalı değerin izlenebilirliğini ve belirsizliğini göstermeli
(örn. BIPM' tarafından düzenlenen uluslararası karşılaştırma çalışmalarına katılım gibi yeteneğin gösterildiği deliller sertifikalandırma raporunda gösterilmelidir)
- ISO Guides 34 ve 35'e göre üretilmeli (tercihen)

Tamam, (C)RM'e güvenebiliriz!

Uygun CRM'i nasıl seçeriz?

- Seçme şansımız var mı (benzer matriks, derişim aralığı)?
- Belirsizlik gereksiniminiz nedir?
- Belirsizlik U_{CRM} nedir?
- Ölçüm sonuçlarınıza U_{CRM} 'in katkısı nedir?
- CRM değerlerinin izlenebilirliği?
- CRM üreticisi akreditasyonu var mı?
- Maliyet?

- Tasarlanan kullanımını kontrol et
- Sağlayıcı tarafından verilen "kullanım kılavuzunu" takip et
- Tavsiye edilmiş minimum test miktarına riayet et
- Uygun sıcaklıklarda saklama (-20, +4, +18 °C)
- Nem tutmamasına dikkat et (örn. biyolojik aktivite)
- Belirtilen esaslara göre sonuçlarını düzelt (örn. kuru kütle, eğer gerekliyse)
- Kalan miktarın kirlenmesinden sakın
- Örnek hazırlama tarif edilmişse, protokolü uygun şekilde takip et
- Son kullanma tarihi geçmiş CRM'i kullanma (Sertifikanın geçerlilik süresi uzatılmadığı müddetçe)

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 25

Kurutma

- Bazen nem için düzeltme gereklidir. Örnek:

Örnek şişede olduğu gibi kullanılmalıdır, fakat referans değerler kuru kütleye göre verilmiştir!

Nem düzeltme faktörü CRM'in farklı kısmından hesaplanır!

CRM BCR 700 organik maddelerce zengin topraktan özütlenebilen eser elementler... Örnek şişede olduğu formda gibi kullanılmalıdır. Kuru kütle üzerinde yapılacak olan düzeltme ayrı olarak 1 g'lık kısma yapılmalıdır. Bu kısım (105 ± 2) °C 'lik fırında 2-3 saat sabit kütleyle ulaşana kadar kurutulmalıdır.

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 26

*Kullanıcılar tarafından uygun CRM seçilirken, örnek matriksi, derişim aralığını ve sertifikada verilen özelliklerin belirsizliğinin **kesinlikle** göz önünde bulundurulması gerekir.*

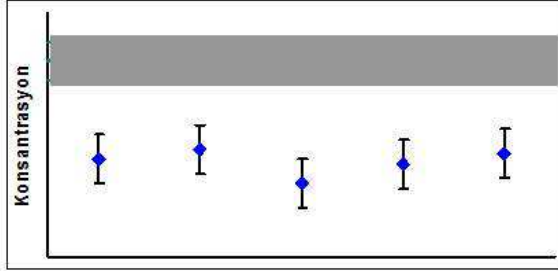
Bunlarla ilgili bilgiler ve kataloglar web sayfasında vardır.

COMAR	www.comar.bam.de
IRMM	www.irmm.jrc.be
BAM	www.bam.de
NIST	www.nist.gov
LGC	www.lgcstandards.com
ERM	www.erm-crm.org
VIRM	www.virm.net
diğerleri	...

CRM aşağıdaki durumlarda kullanılır:

- Ölçüm prosedürünün bir parçası olarak kalibrasyonda
 - saf maddeler
 - matriks CRM (örn: XRF ile çeliğin analiz edilmesi)
- Ölçüm prosedürünün geçerli kılınmasında
- Kalite kontrol ve kalite güvencede
- Kurum içi üretilen malzemelerin karşılaştırılmasında

- Ölçüm prosedürünün validasyonunda (*Deneyisel prosedürümü uygulayarak, sertifikada verilen değeri elde edebilir miyim?*)
- Metodun doğru kullanıldığının teyit edilmesi



*Neden bir yönde eğilim var?
Benim prosedürümde ne yanlış?*

CRM ile ilgili alıştırma (1)

- 1) Standart çözeltiler, Saf maddeler
- ➔ Kalibrasyon
 - ➔ “matriks eşleşmesi” (*cf. su analizi*)
 - ➔ Spike etme / standart ekleme

Gündemdeki gıda endişesi

Örnek 1

İrlanda'ya özgü ilaç kullanımına ait atık sakkaroz içinde MPA*, Belçika'ya ilan edilmeyen/yasal olmayan transfer

➔ Son olarak insan gıdalarına bulaşma!

Ölçüm problemi/ Ölçülen:

Limonata içerisindeki toplam MPA bileşimi [mg kg^{-1}]

CRM mevcut: saf MPA (*Medroksiprogesteron asetat)

Limonata içerisindeki MPA varlığını tespit etmek için herhangi bir metot yoktur.

Yaklaşım:

- İnsan serumunda GC-MS ile MPA tayinine ilişkin procedure literatürde mevcut=[Choi et al. (2001)]
- Bu yöntemi limonata örneğinde ölçüm yapacak hale getir.
- Standart ekleme metodunu kullan
- Örnekler saf MPA ekle
- Limonata içerisindeki MPA bileşimini belirle
 - ① validasyon gerekliliği
 - ② limonata homojenliği
 - ③ limonata içerisine eklenen maddenin homojenliği
 - ④ matriks içerisindeki eklenen ve ölçülen madde davranışı
 - ⑤ saf maddenin izlenebilirliği

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

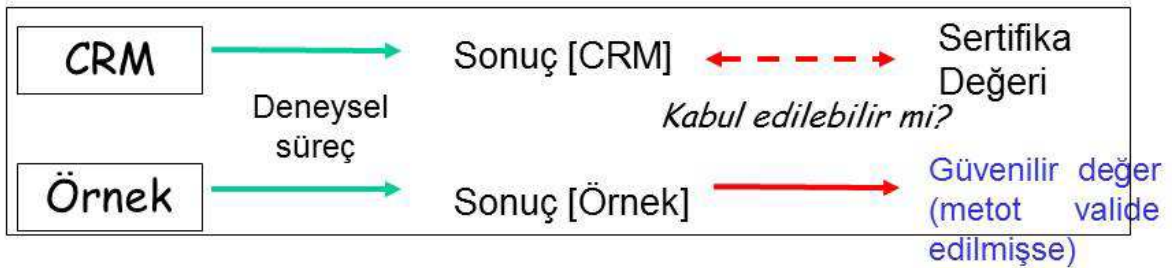
Slide 31

CRM ile ilgili alıştırma (2)

2) “matriks” CRM mevcut

2.1 matriks “uygun”

(tortu (sediment) örneği; tortu CRM; **benzer** derişim aralığı)



Benzer matriks VE benzer analit derişimi

- Serum CRM'ine karşı serum örneği
- Çelik CRM'ine karşı çelik
- Su CRM'ine karşı doğal su

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 32

2.2 “benzer” matriks

(tortu(sediment) örneği; toprak CRM; *farklı* derişim aralığı)

2.1 deki gibi aynı gerekçe

FAKAT, tüm deneysel süreç boyunca bu iki matriks aynı davranışı mı gösterir?

→ bunu doğrulamak için diğer CRM’i kullan

Benzer matriks / farklı analit derişim

Farklı matriks / benzer analit derişim

- Şarap (2.Ülke) CRM’ine karşı, şarap (1. ülke)
 - Kireçli toprak CRM’ine karşı nehir tortusu
- girişimleri kontrol et

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 33

Ölçüm problemi:

Kağıtta $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ seviyesindeki Cu ve Fe içeriğini %10 belirsizlikle tayin et,

- Yazılı uluslararası standart bir procedure yok
- Eşleşecek kağıt CRM’si yok

Önerilen Yöntem:

0,8 g kağıt örneği al, mikrodalga ile parçala...; HNO_3 ile seyrelt (1mol L^{-1})

- Parçalanmış örneğin gözle kontrolü: tam parçalanma/kalıntı yok
- ICP-OES veya ICP-MS kullanarak ölçüm; - Aralık $0.1\text{-}100\ \mu\text{g L}^{-1}$
- Muhtemel spektral girişimler
- CRM seçmek için parçalanmış örnekteki asit bileşimini kontrol et

❖ “ayrıştırılan kağıt örneği” su CRM’i ile karşılaştırıldı

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 34

yanlış

CRM kullanıyorum, bu nedenle benim sonucum **otomatik olarak** doğru

- Valide edilmiş metotlar kullanınız
- Laboratuvarlararası karşılaştırmalara katılınız
- Kalite kontrol araçları kullanarak iç kalite kontrolü uygulayınız
- Yerinde kalite sistemine sahip olunuz
 - yazılı prosedürler
 - ölçüm ekipmanlarının bakımı ve kalibrasyonu
 - personelin eğitilmesi
 - belgelerin kontrolü, vs.

- Uygun bir RM seçiniz
 - doğru derişim
 - uygun matriks
- RM'i sertifikada belirtilen kapsamında kullanınız
- Belirsizliğin yeterli olduğunu kontrol ediniz
- Değerin izlenebilirliğini kontrol ediniz

Kullanabileceğiniz durumlarda
CRM kullanınız,
FAKAT uygun bir biçimde
kullanınız

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 37

1) SORULAR ?
2) Sunum Değerlendirilmesi

15 December 2008
© European Communities, 2003-2009

CRM -3.1

Slide 38

Telif Hakkı Uyarısı

© Avrupa Topluluğu, 2003-2009

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

3.7 Interlaboratory comparisons in Turkish

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar (LAK)

© Avrupa Birliği, 2010

Amaç

- LAK hakkında genel bilgi
- Genel bir bakış
 - Organizasyon
 - Katılım
- Rehberlik Sağlama
 - Seçim
 - Katılım

- Tanımlar
- LAK amaçları
- Neden katılım
- Laboratuvarlar arası karşılaştırmalar nasıl organize edilir
- Değerlerin belirlenmesi ve değerlendirme
- LAK organizatörleri
- Uygun LAK ve YT'lerin seçimi
- Nasıl Katılım

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-LAK

“Aynı veya benzer konularda önceden tanımlanmış koşullara göre iki veya daha fazla laboratuvar tarafından test veya ölçümlerin performansının değerlendirilmesinin organizasyonu”

(ISO/IEC 17043, § 3.4)

(Laboratuvar) Yeterlilik Testi - YT

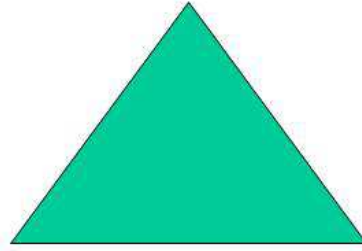
“Önceden belirlenmiş kriterlere göre katılımcının performansının laboratuvarlar arası karşılaştırmalar ile değerlendirilmesi”

(ISO/IEC 17043, § 3.4)

Yeterliliğinin Gösterilmesi

Yeterlilik Testi (YT)
ISO/IEC 17043

İzlenebilirlik
RM Sertifikasyonu
ISO Guide 35



Ölçüm Prosedürü
Geçerli Kılma (Validasyon)
ISO 5725

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 5

Birkaç laboratuvar tarafından ölçüm prosedürünün
geçerli kılınması için LAK

- Amaç: prosedürün tekrarlanabilirliği " s_r " ve tekrar gerçekleştirilebilirliğini (laboratuvarlar arası) " s_R " belirlemek
- ANOVA kullanarak değerlendirme (Varyansın analizi)
- Outlier için kontrol (ortalama değer/sonuç belirlemeden önce)
 - varyans outlier için Cochran test,
 - Ortalama outlier için Grubbs' test

kaynak:

ISO 5725-2

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 6

- Amaç: referans malzemeler için sertifika değerinin ve belirsizliğinin belirlenmesi,
- Belirsizlik hesaplanması, u_{char}
- Teknik Tartışma Toplantısı,

kaynaklar:

ISO Guide 35

ISO Guide 99

RM sunumu

Laboratuvarların performansının değerlendirilmesi için LAK (YT)

- Amaç: laboratuvarların performansının belirlenmesi (performans yeterliliği)
- Değerlendirme Parametreleri:
 - Referans değer
 - Performans göstergeleri

kaynaklar:

ISO/IEC 17043

ISO 13528

‘güven iyidir, kanıt daha iyidir’

- Laboratuvarın,
 - ‘kendisine’ (laboratuvar içinde)
 - Müşterilerine
 - 3. kuruluşlara (örneğin akreditasyon)yeterliliğini göstermek için

just a snapshot

- Ölçüm yeteneğini geliştirmek için (*eğitim açısından*)
- ISO/IEC 17025 § 5.9 göre:
- *Laboratuvar, test sonuçlarının geçerliliği izlemek için kalite kontrol prosedürlerine sahip olmalıdır. Bu izleme planlanmalı ve gözden geçirilmelib) laboratuvarlar arası karşılaştırmalar veya yeterlilik testi programlarına katılımı içermelidir.*

I - Plan

- Amaç/Hedeflerin belirlenmesi
- Organizatörün seçilmesi
- Örneğin/matrisin ve ölçülen büyüklüğün/analitin seçilmesi
- Malzeme tedarikçisinin seçilmesi
- Test malzemesinin hazırlanması
- Homojenizasyon ve stabilite deneyleri
- *Referans değerin* ve *belirsizliğinin* belirlenmesi
- Katılımcıların seçilmesi

II - Düzenleme

- Test numunelerinin katılımcılara dağıtılması
- Katılımcıların analiz etmesi (*ölçülen büyüklüğün tayini*)
- Katılımcıların sonuçları organizatöre raporlaması

III - Değerlendirme

- Sonuçların değerlendirilmesi
 - I. Aşamada referans değer belirlenmedi ise referans değer belirlenmesi
- Organizatörün sonuçları katılımcılara raporlaması (geribildirim)
- Sonuçlar → *Düzeltilici faaliyet*

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 11

- YT/ LAK organizatörü
- Akreditasyon Kuruluşu
- Düzenleyici (Regulator)
- Katılımcı laboratuvar

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

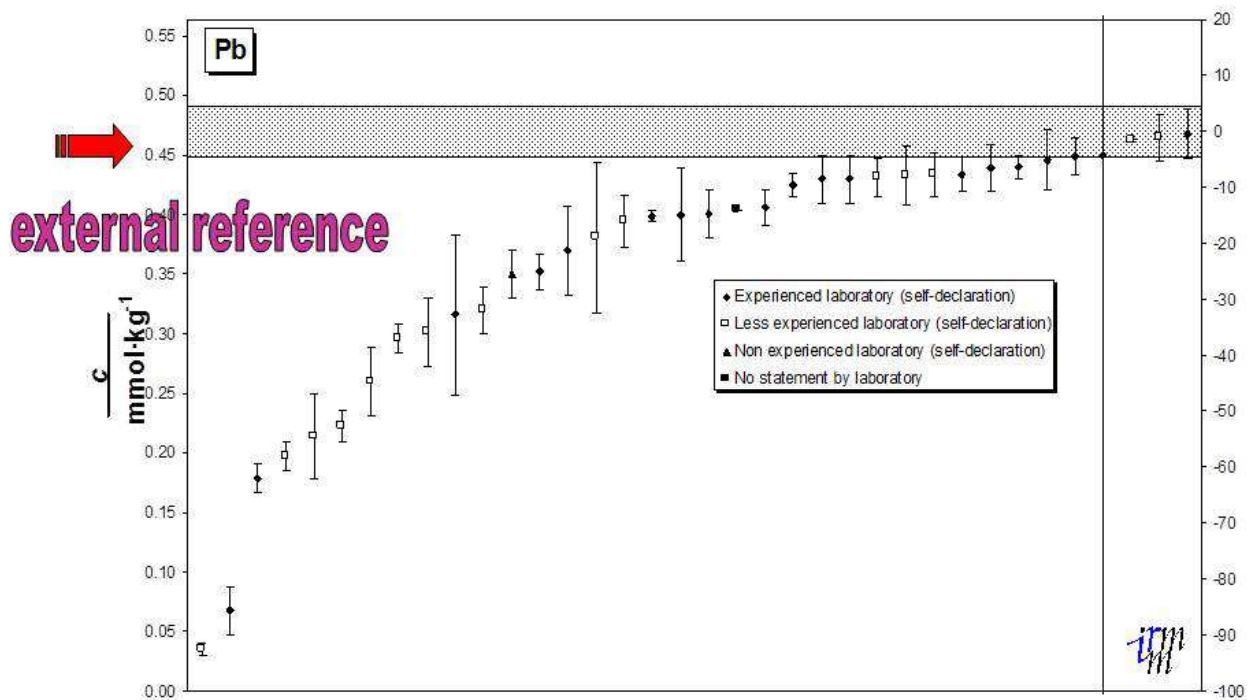
Slide 12

- Nominal değ er
 - hazırlama (gravimetrik/volumetrik)
- Konsensus değ er
 - T m katılımcı laboratuvar sonu larından
 - Outlier testi uygulandıktan sonra kalan sonu lardan
- Referans değ er katılımcı sonu larından bağımsız, metrolojik kalitesi ile g sterilmesi
 - ➔ izlenebilir ve k   k belirsizlik
 - ➔ Uluslar arası  l  m yapısı ile ili kilendirilmi 

20 Aralık 2010
  Avrupa Birliğı, 2010

Laboratuvarlar Arası Kar ıla tırmalar-3

Slide 13

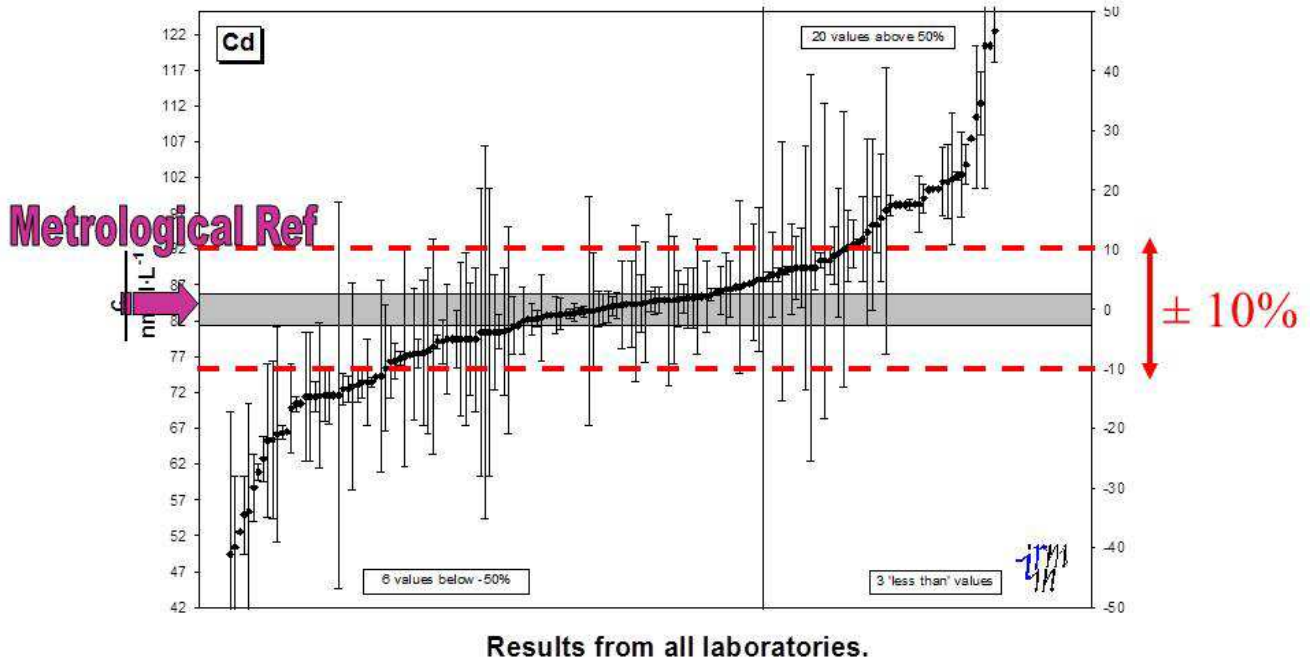


Results from all participants.

20 Aralık 2010
  Avrupa Birliğı, 2010

Laboratuvarlar Arası Kar ıla tırmalar-3

Slide 14



externally set deviation unit : set by legislation 98/83/EC

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 15

İstatistiksel işlem

- *Sadece bir araç, anahtar konu değil !*
Genel his ve teknik tecrübenin kullanılması!
- LAK çeşidine bağlı
- İhtiyaç:
 - Örnek (numune) özelliklerini belirleme
 - veri değerlendirme – sonuçlara uygulanan işlemler
 - performans değerlendirme

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 16

Performans göstergeleri (1)

– Yüzde fark:

$$\frac{x_{lab} - X_{ass}}{X_{ass}} \cdot 100$$

– z-skoru:

$$Z = \frac{x_{lab} - X_{ass}}{s}$$

– zeta skoru:
(En sayısına benzer)

$$zeta = \frac{x_{lab} - X_{ass}}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{ass}^2}}$$

x_{lab} : laboratuvar sonucu

u_{lab} : lab. sonucunun standart belirsizliği

X_{ass} : referans değer

u_{ass} : referans değerinin standart belirsizliği

s : yeterlilik testi değerlendirmesi için standart sapma

(ISO/IEC 17043, B.3.1.3)

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 17

Performans göstergeleri (2)

- “s” organizatörler tarafından seçilir (ISO 13528 göre)
 - Amaca uygun performans, yargı tarafından veya yasal zorunluluk tarafından belirlenmiş olduğu gibi
 - daha önceki yeterlilik testi çalışmalarından veya tecrübeye dayalı beklentiler
 - istatistiksel bir modelden hesaplanabilir
 - Kesinlik deneyi sonuçlarından
 - Katılımcı sonuçlarından örneğin: geleneksel veya robust standart sapma
- Spesifik bir performansın z-korunun “kaldı” zeta skorunun “geçti” olması mümkün olabilir

Skorların genel örnek uygulama:

	Performans	z-skoru $ z $	zeta skoru ζ
	Uygun	≤ 2	≤ 2
	İrdelenmesi gerekir	> 2 but < 3	> 2 but < 3
	Uygun değil	≥ 3	≥ 3

IMEP-16



Ölçülen büyüklük (measurand) =

Şarap şişesinde Pb derişimi

Matriks = Şarap

Metotlar = (ET/GF) AAS

ICP-MS, ICP-AES

Katılıcı Sayısı: 130

Tecrübeli Laboratuvarlar: Y/N

Kalite Sistemi : Y/N

Akreditasyon: Y/N

*Ölçülen Büyüklük
& Matris
biliniyor*

Laboratuvar Kodu = X

Ülke = ???

Kullanılan Cihaz: ####

Numuneye uygulanan işlemler (çözme
(digestion), ekstraksiyon, ...)

Kalibrasyon (iç (int), dış(ext), standart ekleme)

Nem düzeltmesi (uygulanabildiğinde)

Belirsizlik Bütçesi? ☐ E ☐ H

Konu ile ilgili Tecrübe? ☐ E ☐ H

Kullanılan Metot? ☐ E ☐ H

Kalite Sistemi? ☐ E ☐ H

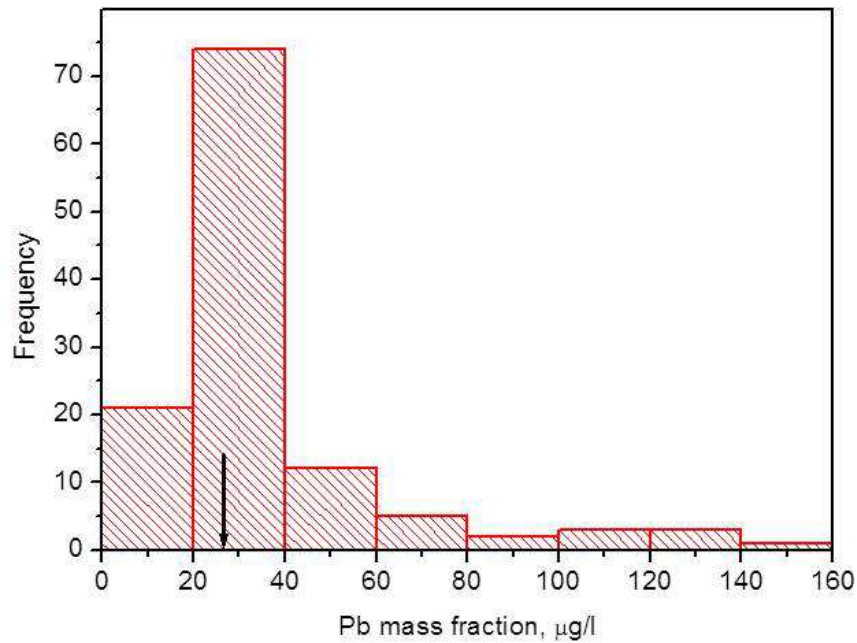
Akreditasyon? ☐ E ☐ H

Elde edilen sonuç:
[Pb] = (25.5 ± 1.6) µg/l (k=2)
How did I perform?

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 21

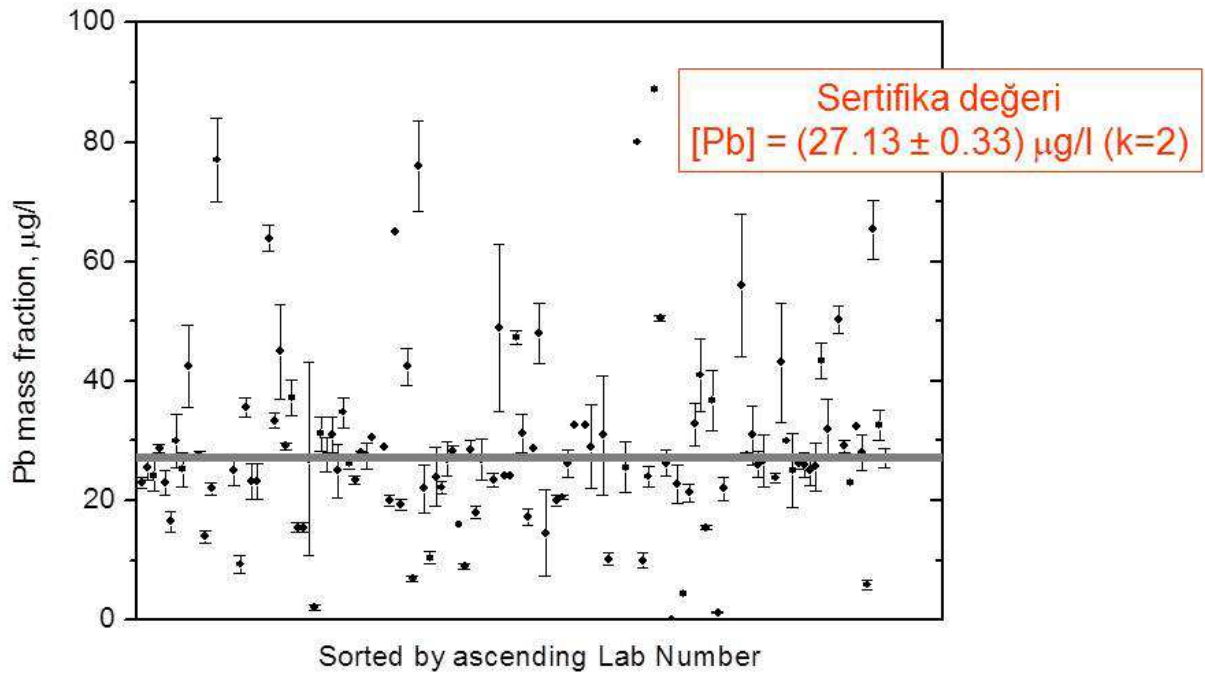


Değerlerin dağılım aralığı “- 130” - “3000” (µg/l)

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

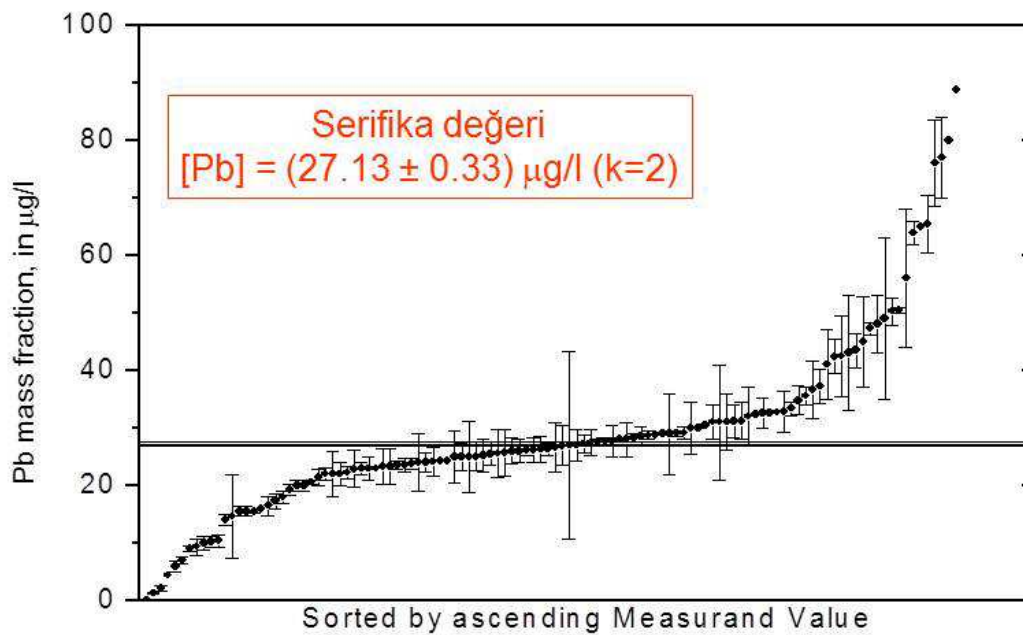
Slide 22



20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

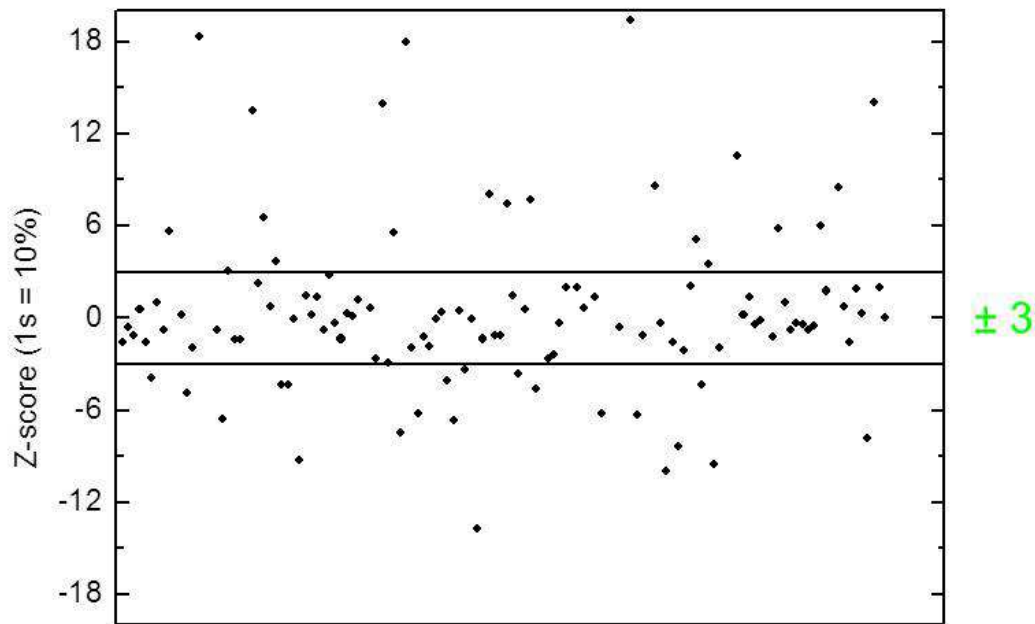
Slide 23



20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 24



Sorted by ascending Lab Number

1s = % 10

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 25

	value	U (k=2)	u	RSu
ref	27.13	0.33	0.165	0.6%
lab	25.5	1.6	0.8	3.1%

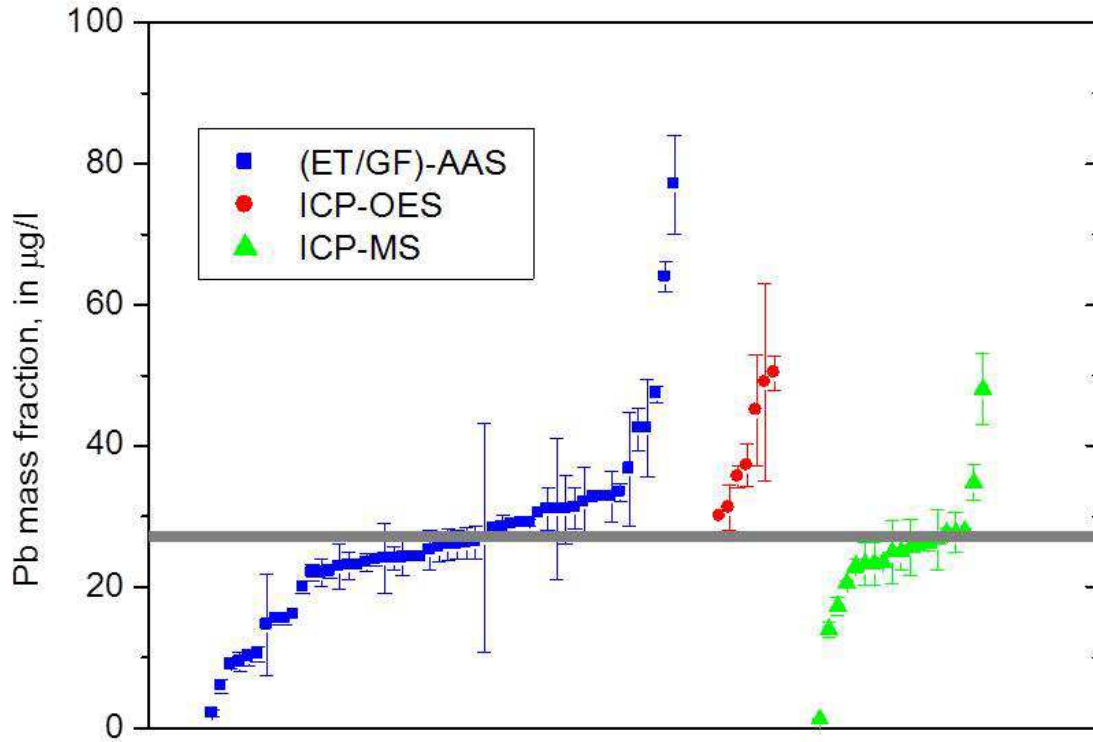
Geniştirilmiş Bileşik

% Fark = % 6
z = 0.54 geçti
zeta skoru = 1.99 geçti

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 26



20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 27

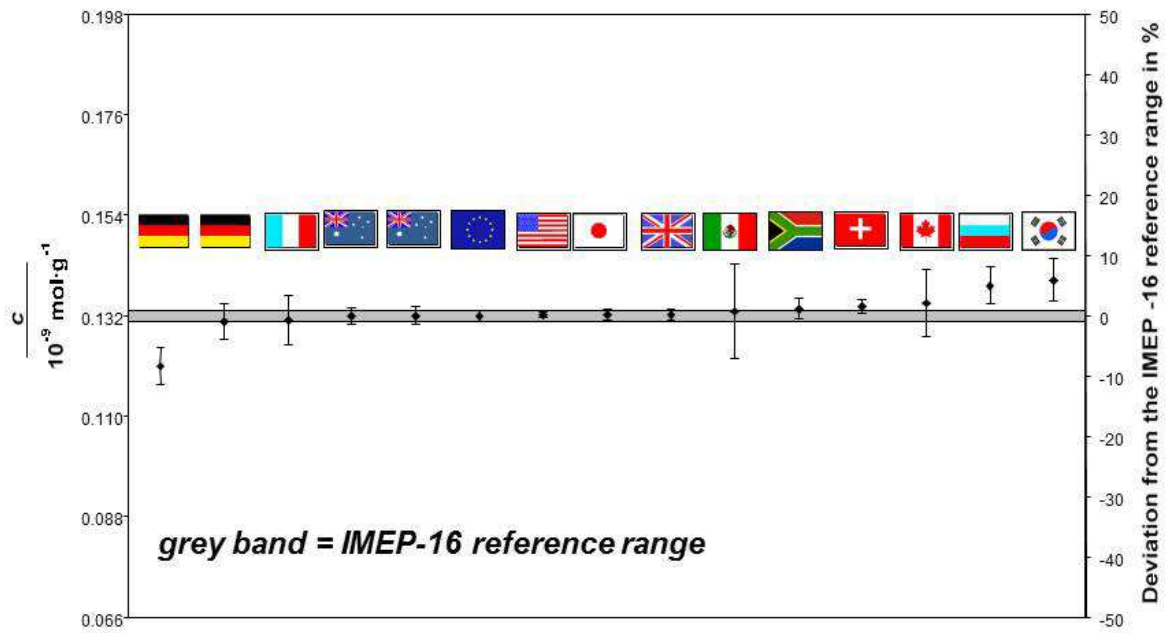
- 1) 'hata yapmak (blunder)'
(ölçüm sistemi kontrol dışı, hesaplama hatası)
- 2) Ölçüm "modeli" doğru değil : gerçeği tanımlayan matematiksel açıklamanın yeterli olmaması,
(örneğin, sapmanın (bias) dikkate alınmaması: çözme (digestion)? ekstraksiyon?)
- 3) Girdi büyüklüğünü etkileyen etkenlerin belirsizliğini dikkate almamak
- 4) 2) ve 3) ün her ikisi (kombinasyonu)

Performans yeterli değil? → Hatayı belirleyiniz & Düzeltici faaliyet uygulayınız

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 28



20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 29

- Uluslar arası kuruluşlar
- Ulusal Metroloji enstitüleri
- Ticari Sağlayıcılar
- Diğerleri (?)

www.eptis.bam.de

(European Information System on PT Schemes)

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 30

Laboratuvarın Sorumlulukları

- Değerlendirilecek analitik problemin belirlenmesi
 - Ölçülecek özelliğin belirlenmesi
 - Derişim aralığının belirlenmesi
 - Matrikslerin belirlenmesi
 - YT programlarının sıklığı
- YT sağlayıcısının yeterliliği (ör:ISO 17043 akreditasyonu)
- Eğitim yönü
- Sonuçların değerlendirilmesi

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 31

Nasıl katılım

- YT numunesine “özel” numune işlemi uygulamayınız
- Katılım protokolüne uyunuz
- Rutin prosedür kullanınız.
- Eğitim yönü
- Farklı operatör kullanınız
- Uygun olmayan performans ... düzeltici faaliyetler

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 32

Uygun olmayan performans da yararlı olabilir

Eğer bunu öğrenir ve kendinizi geliştirseniz

20 Aralık 2010
© Avrupa Birliği, 2010

Laboratuvarlar Arası Karşılaştırmalar-3

Slide 33

1) Sorular ?

2) Modülün Değerlendirmesi

Telif Hakkı
© Avrupa Birliği, 2010

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

3.8 Internal quality control in Turkish

İç Kalite Kontrol – KK

**Kontrol grafiklerinin kullanımı
Nordtest/NICe (Nordic Innovation Centre)
El kitabına TR569* dayandırılmıştır.**

***El kitabına www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm
adresinden ulaşabilirsiniz.**

© European Communities, 2003 - 2009

Amaç

Sunumun amacı

- Kimyasal analiz yapan laboratuvarların iç kalite kontrolü için *amaca uygunluk* sistemi tanımlamak
- İç KK'ün kurulumu, devamlılığının sağlanması hakkında temel bilgi ve iç KK ile ilgili literatür

Kalite kontrol – Neden ihtiyacımız var ?

- İstikrarlı ölçüm performansı sağlamak için

Analitik Kalite Kontrol

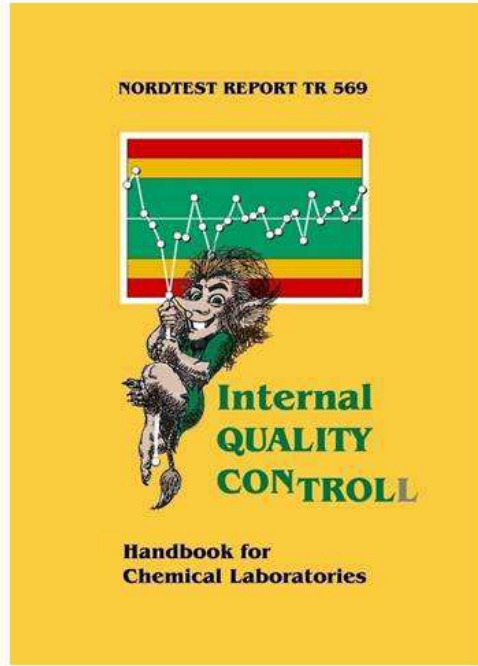
- İç
- Dış – Yeterlilik testine katılım

- İç Kalite Kontrol (KK) nedir
- İç Kalite Kontrolün prensipleri
- X ve R kontrol grafikleri
- Kontrol limitlerinin ayarlanması
- KK'nın günlük yorumlanması
- Ölçüm belirsizliğinin değerlendirilmesinde KK verileri
- Özet

Test sonuçlarının kalitesinin sağlanması

ISO/IEC 17025 (2005) 5:9'e göre

- “Laboratuvar yapmış olduğu testlerin geçerliliğini izlemek için kalite kontrol prosedürlerine sahip olmalıdır. Sonuçlar **eğilimlerin belirlenebileceği** şekilde kaydedilmeli ve sonuçların gözden geçirilmesi için istatistiksel teknikler uygulanabilir olmalıdır.”
İzleme **iç kalite kontrolün** düzenli kullanımını da içerebilir..
- “*Kalite kontrol dataları analiz edilmeli ve **önceden belirlenmiş kriterlerin** dışında çıkan sonuçlar olduğunda sorunun çözülmesi ve **doğru olmayan sonuçların raporlanmasını engellemek** için planlı olarak aksiyon başlatılmalıdır.*”



Bu TrainMiC sunumu
Nordtest Kalite
Kontrol El Kitabına
dayanır.
3rd ed. 2007

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

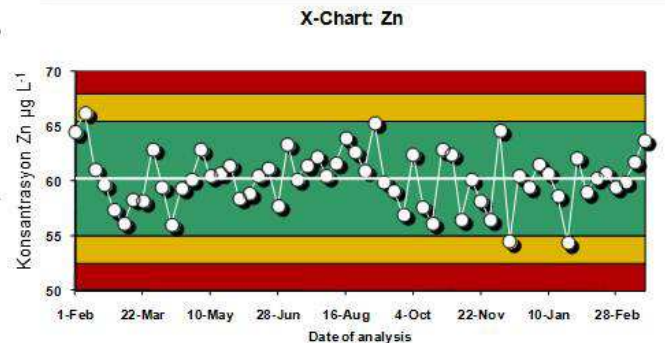
İç Kalite Kontrol 3

Slide 5

Laboratuvardaki iç kalite kontrol nedir?

- Sürekli izleme ve laboratuvarın kendi analitik prosedürlerinin kritik değerlendirilmesi ve usulüne göre çalışma
- Analitik sürecin tamamı: örneğin laboratuara girmesi ile başlayan bir kontrol ve analiz raporu
 - veya analitik sürecin sadece kritik parçaların kontrolü ile biten bir kontroldür .

■ Kontrol
grafiklerinde kullanılan
önemli bir araçtır

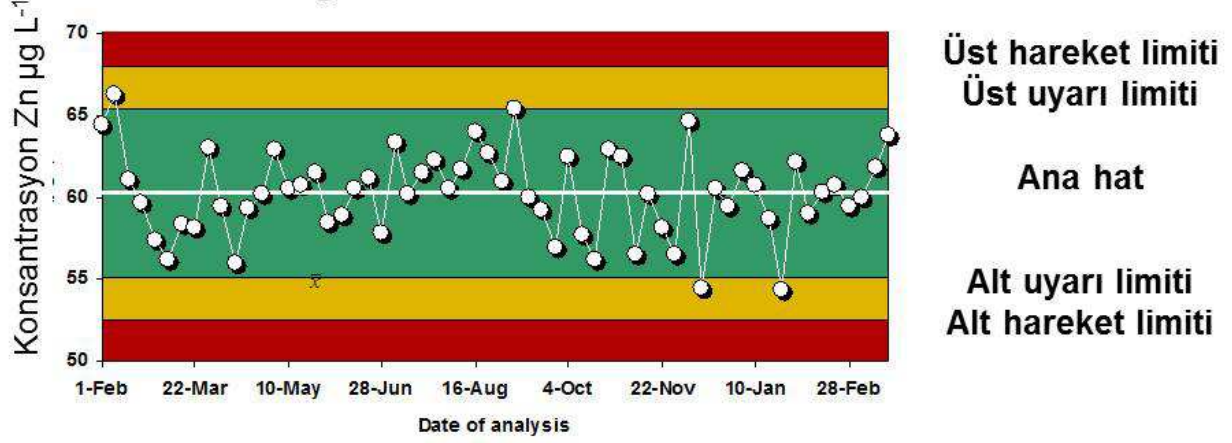


10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 6

Kontrol numunelerinin değerleri zamana karşı olarak kontrol tablosunda grafiklendirilir.



Kontrol değeri: Zamana karşı olarak grafiği çizilen X ölçülen değeri (ya da KK numunesinin ortalama değeridir.)

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 7

Kontrol örneklerinin farklı tipleri

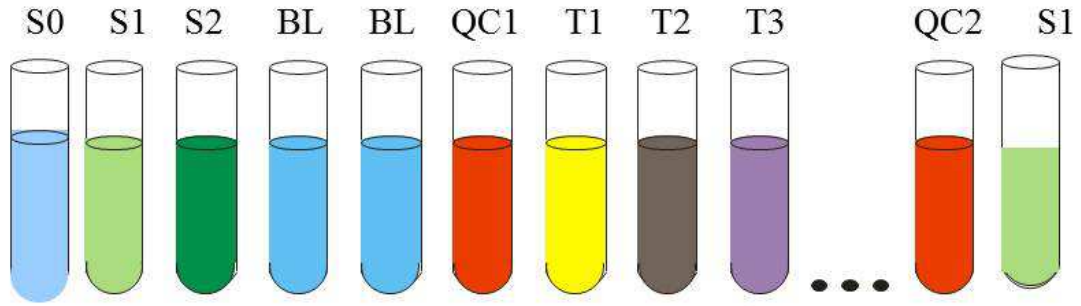
Kontrol örneklerinin tipi

- Kurum materyalleri
- Standart çözeltiler
- Boş örnekler
- Matriks CRM
- Test örnekleri

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 8



S0..S2

BL

QC1..

T1...T3

Standart çözeltiler

Boş örnekler

Kalite Kontrol örnekleri

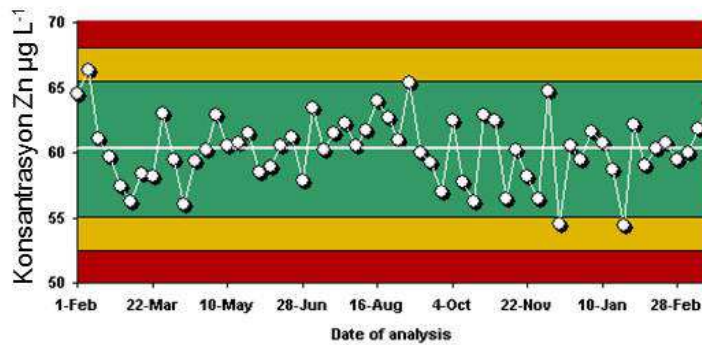
Test örnekleri

Zn Sonucu
= 85 $\mu\text{g L}^{-1}$

Zn Sonucu
= 63.8 $\mu\text{g L}^{-1}$

İç KK'nın prensipleri
-İç KK grafiğindeki verilerin
grafiklendirilmesi

X-Chart: Zn



Kontrol değeri
Zn = 63.8
 $\mu\text{g L}^{-1}$

Kontrol örneği test örneği gibi aynı yolla
işleme tabi tutulmalıdır .

?

Ancak

- En az bir basamak daha fazla
- **Bütün kontrol değerleri**
 - LOD altındaki değerler
 - Negatif olan değerler

Düşük derişimli
örnekler

Denetim kuralları değişebilir- Nordtest elkitabındaki taslak kontrol değerleri içinde:

Yeşil alan (uyarı limitleri içinde)
→ **test örneğinin sonuçları raporlanır**

Kırmızı alan (Eylem limitleri dışında)
→ **test örneğinin sonuçları raporlanmaz**

Sarı alan (uyarı ve eylem limitleri arasında)
→ **değerlendirme için özel kurallar**

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

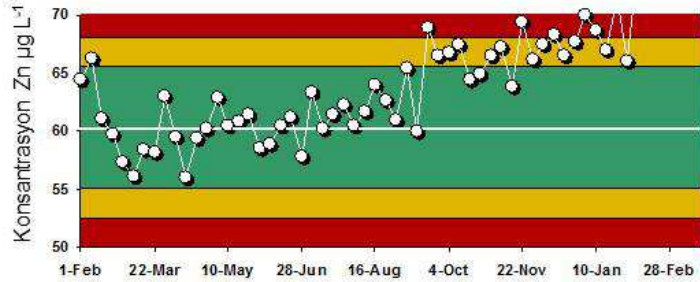
İç Kalite Kontrol 3

Slide 11

X-grafiği: sistematik ve rastgele etkileri

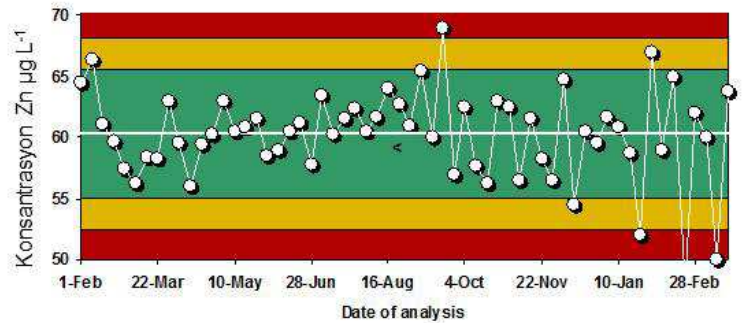
Sistemik

X-Chart: Zn



Rastgele

X-Chart: Zn

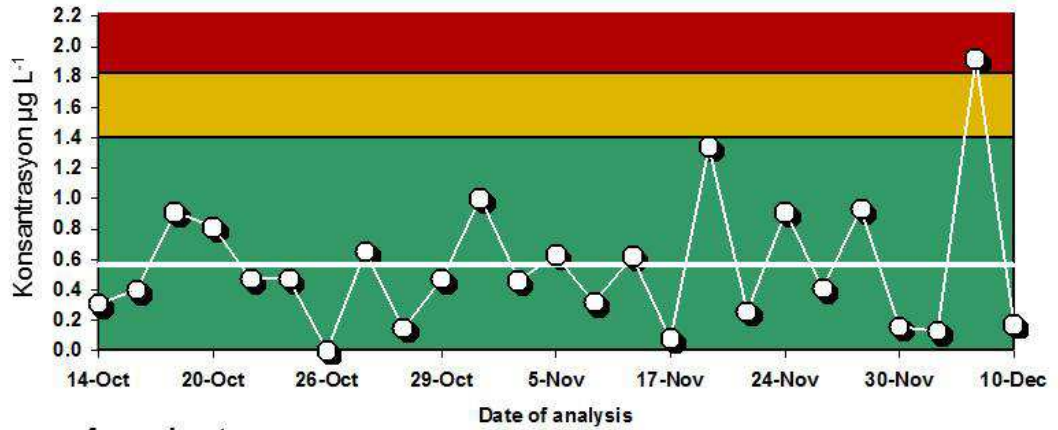


10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 12

R-Chart: N_{NH4}



Aralık
grafiğinde

- Ana hat
- Üst uyarı limiti
- Üst hareket limiti

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

$$r\% = \frac{(x_{\max} - x_{\min})}{\bar{x}} \cdot 100$$

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 13

X-grafikleri için kontrol örnekleri
- Gereksinimler

En iyi çalışma için uygun test örneğinden ilgili konsantrasyonlarda yüksek miktarda kullanılmalıdır.

Eğer olmazsa ...

- Tercihen benzer matris
- Önemli limitlere yakın olan konsantrasyon



Diğer gereksinimler

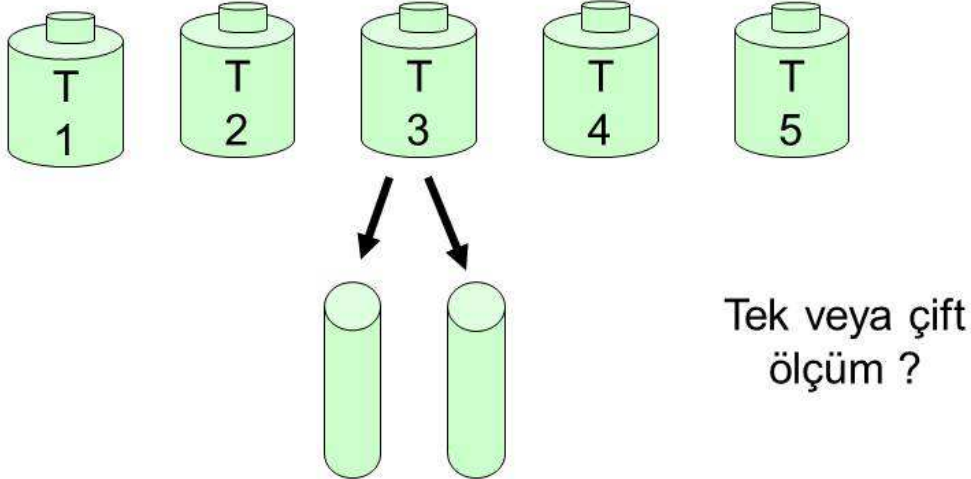
- Homojenlik– test örneklerinin benzer olması
- Uygunluk (kullanım sırasında)
 - kaplardan dolayı değişiklik olmaması
 - alt örneklerin alınmasından dolayı değişiklik olmaması
 - Düzgün depolama
- Uzun süre kullanım için yeterli miktar

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 14

R ve % r grafikleri için o gün analiz edilecek test materyallerini kullanarak 2 alt numunede analiz yapmak en iyisidir.



Kontrol limitleri 2 şekilde ayarlanır:

- 1) Metod performans karakteristiklerine dayanarak
örneğin:KK örnek sonuçlarının standart sapması
• Analitik kalite gerekliliklerinden bağımsız olarak

İstatistiksel kontrol limitleri

- 2) Müşteri gereksinimlerine dayanarak
• Eğer elde edilmiş standart sapma ile teknik olarak mümkünse

Hedef kontrol limitleri

Kontrol limitleri ölçüm sonuçlarının kalitesi üzerindeki gereksinimlerinden bağımsız olarak kurulur.

1) BAŞLANGIÇ limitlerini ayarlama :

Standart sapmaların hesaplanması için düzenli kalite kontrol örneklerinden 20-30 sonuca ihtiyaç duyulur ve ilgili uyarı limiti ($\pm 2 s$) hareket limiti ($\pm 3 s$) dir.

2) Güvenilir SABİT limitleri ayarlama:

Standart sapmaları hesaplamak için düzenli kalite kontrol örneklerinden uzun bir periyot içinde ,örneğin bir yıl, alınmış 60'dan fazla sonuca ihtiyaç duyulur ve ilgili uyarı limiti ($\pm 2 s$) işlem limiti ($\pm 3 s$) dir.

Hedef kontrol limitlerini belirleme

Kontrol limitleri gereksinimlere bağlı olarak kurulur.

Standart sapma kontrol grafiği için gereklidir.

s_{hedef} gereksinim üzerinden tahminidir.

s_{Rw} (laboratuvar içi tekrarüretilebilirlik)

- Uyarı limiti $\pm 2 s_{\text{hedef}}$ olacak
- Eylem limiti $\pm 3 s_{\text{hedef}}$ olacak

Çoklu analit analizlerdeki hedef kontrol limitleri daha az önemli olan analitler için kullanılabilir

Ortalama ana hat

Ortalama değ er, daha uzun bir zaman esnasında elde edilen kontrol değ erlerinden tahmin edilir, mesela bir yıl

Ana hat bu ortalama değ ere koyulur.



Referans ana hat

Kontrol numunesi bir referans materyali veya iyi bir karakteristik materyaldir.

Ana hat referans değ ere koyulabilir.

Limitler dışındaki kontrol değ erlerinin g nl k yorumu

Prosed r aşağıdaki durumlarda kontrol dışındadır:

-  • Kontrol değ erleri hareket limitlerinin dışındaysa,
-  • Kontrol değ erleri uyarıcı ve hareket limitlerinin arasında ve iki  nceki kontrol değ erinden herhangi biri uyarıcı ve hareket arasındaysa,

Bu durumda rutin  rneklerin sonu ları raporlanmaz.

D zeltici faaliyet yapılmalıdır.

B t n numuneler son kontrol numunesinden itibaren tekrar kontrol edilmelidir.

Prosedür aşağıdaki durumlarda kontrol altındadır :



- Kontrol değerleri uyarı limitlerinin içindeyse



- Kontrol değerleri uyarı ve hareket limitlerinin arasında ve son iki kontrol değerleri uyarı limitlerinin içindeyse

*Bu durumda rutin örneklerin sonuçları raporlanabilir
fakat...*

Bütün kontrol değerleri uyarı limitlerinin içinde olduğu durumlarda, sistem/prosedür kontrol altında, istatikselsel olarak kontrol dışında olunabilir



- 7 adet birbirini izleyen kontrol değeri bir eğilim gösteriyorsa - değer artımı veya azalımı



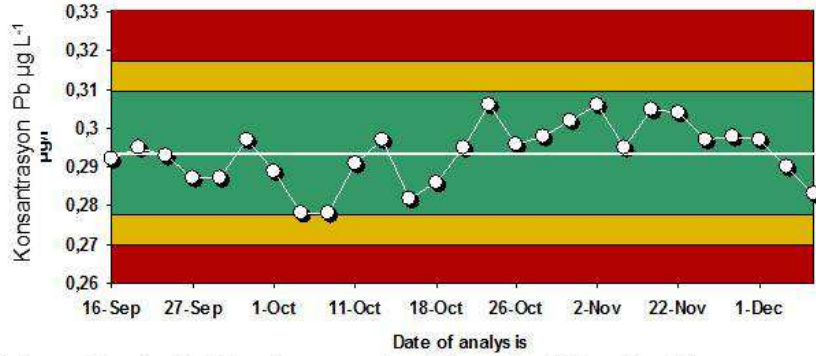
- Ardışık 11 kontrol değerinin 10 tanesi ana hattın aynı tarafında duruyorsa

*Bu durumda analist analitik sonuçları raporlayabilir
fakat bir problem gelişebilir.*

Önemli eğilimler mümkün olduğu kadar erken keşfedilmelidir ve her laboratuvar bu eğilimlere nasıl davranılması gerektiğini kalite el kitabında kararlaştırmak zorundadır.

Biz uyarıcı limitler içerisinde olduğu sürece normal dağılımda önemsiz geçici sapmalara izin veririz..

X-Chart: Pb



On iki kontrol değeri ana hattın üstündedir.
On iki sonucun tamamı uyarı sınırlarının içindedir.
Prosedür kontrolüdür ve sonuçlar raporlanabilir
ancak şüphelidir...

ISO 8258 de başka kurallar da vardır, örneğin;

- Ana hattın bir tarafının sırasında dokuz nokta
- Azalan veya artan altı nokta
- Bir sırada aşağı ve yukarı dalgalanan on dört nokta

Westgard kurallarında (www.westgard.com) daha fazla kural var, örneğin;

- Hareket ve uyarı limitleri arasındaki bir sırada dört nokta

Her laboratuvar bu eğilimlere karşı nasıl davranacağını ilgili dokümanlarında belirlemek zorundadır.

Kontrol numunelerinin değişimi

- Yeni ve eski kontrol numunelerini paralel çalış
- Ana hat için yeni ortalama değeri kullan
- Eğer benzer konsantrasyonda ise önceki kontrol örneklerinin s değeri hareket ve uyarı limitlerinin belirlenmesi için kullanılabilir

Kontrol limitlerini tahmin ederken reddedilebilecek değerler

- Hareket & uyarı limitlerini belirlerken
 - Reddedilebilecek değerler için Grubbs testleri
 - Reddedilen değerler > ortalama $\pm 4 s$

Özet-KK da genel değerlendirmeler

1) Önceden belirlenmiş hareket ve uyarı limitlerinin ayarlanması

- En az yılda 1
- > 60 veri

60 datadan sonra yapılacak olan değişiklik s değerindeki değişim %30 'dan fazla ise anlamlıdır (% 95) – F test

2) Önceden belirlenmiş merkez çizgisinin ayarlanması

- En az yılda 1
- > 60 veri

60 datadan sonra yapılacak olan değişiklik merkez çizgideki değişim 0.35s 'den fazla ise anlamlıdır (% 95) – t test

- 3) İstatistiksel ve hedef limitler arasındaki seçim
Çoklu parametrelili analizler için hedef hareket ve uyarıcı limitleri kullanılabilir.
- 4) Kontrol numuneleri için yapılan analiz sayısı test numunelerinin analiz sayısı ile aynı olmalıdır.
- 5) Tüm kontrol değerlerinin planını çiz
- 6) Kontrol değerlerinin yorumu
Kontrol dışındaki sadece iki kural
 - 3 s – bir değer hareket limitinin dışında
 - 2 s – son üçten ikisinin uyarı ve hareket limitlerinin arasında olması

Kalite kontrol dataları ölçüm belirsizliği tahmininde kullanılabilen Tip A tahminlerini verir.

- Laboratuvar içi Tekrarüretilebilirlik – X çizelgesinden
- Test örneklerinde tekrarlanabilirlik – R çizelgesinden

Üç ana konu

- Hedef kontrol limitleri – müşterilerin ihtiyaçlarını karşılamalıyız.
- Belirlenmiş kontrol limitleri ve merkez ;(ana) hat – Sağlam kontrol hatları ve merkez hattı elde etmek için çok sayıda veri ve uzun zaman (örneğin bir yıl) gereklidir.
- Yeşil alandaki bütün kontrol değerleri kabul edilebilir (şüphelenilecek durumlara dikkat edilmelidir).

Neden KK?

KK bize validasyon zamanında yapılan ölçüm prosedürünün hala çalıştığını söyleyebilir. – prosedürüm bugün çalışıyor mu?

KK için referanslar

KK için genel referans

ISO 7870-1:2007 Control charts - Part 1:

Presents key elements and philosophy of the control chart approach and an overview of the basic principles and concepts

ISO 8258:1991 - General about Shewhart control charts (correction 1993). To be revised

Kimyasal laboratuvarlar için KK referansları

ISO 7873:1993 - About control charts with warning limits

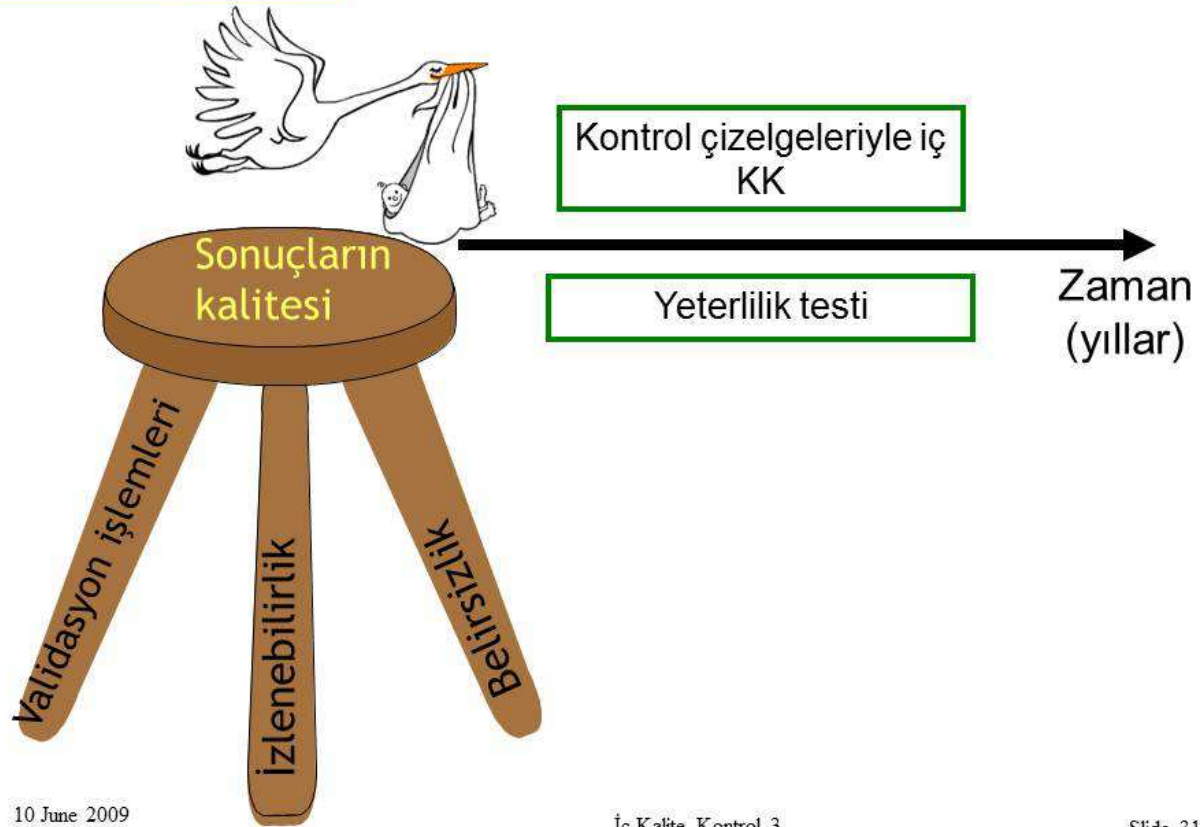
IUPAC 1995 - Harmonized guidelines for Internal Quality Control in analytical chemistry laboratories,

RSC, AMC Technical brief No. 9 Feb 2002 –

About QC based on duplicates of routine test samples

Nordtest TR 569 2007 (first ed 2005) Internal QC

ISO/DIS 13530.2 2008 QC for water analysis



10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 31

1) Sorular ?

2) Sunumu Değerlendirme

10 June 2009
© European Communities, 2003 - 2009

İç Kalite Kontrol 3

Slide 32

Telif Hakkı

© Avrupa Topluluğu, 2003 - 2009

Avrupa Topluluğu izni olmadan bu dokümanın herhangi bir kısmının çoğaltılması veya tercümesi yasaktır. Bu dokümanın çoğaltılması veya herhangi bir kısmının kullanılması için önceden izin alınmalıdır. İzin talepleri veya detaylı bilgi için JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu adresine başvurulabilir.

3.9 Sampling as a part of measurement procedure in Turkish



Ölçüm Prosedürünün Bir Parçası Olarak

Örnekleme

© European Communities, 2003-2007



İçindekiler

- Tanımlar
- Niçin Örnekleme
- İlgili Alanlar
- Standartlar
- Örnek Değişimlerinin Önlenmesi
- Ölçüm Belirsizliği
- Örnekler

Örnek: “Miktarca büyük bir malzemeden seçilen ve bu malzemeyi temsil eden bir malzeme parçası.”

Örnekleme: “Örneği elde etme işlemi.”

Örnekleme tasarımı: “Yapılacak olan örnekleme programının düzenlenmesi.”

Örnekleme araçları: “Örneklemede kullanılan araç-gereçler.”

Stoktan numune alma işlemi: “Tek bir işlem ile elde edilen birim malzeme.”

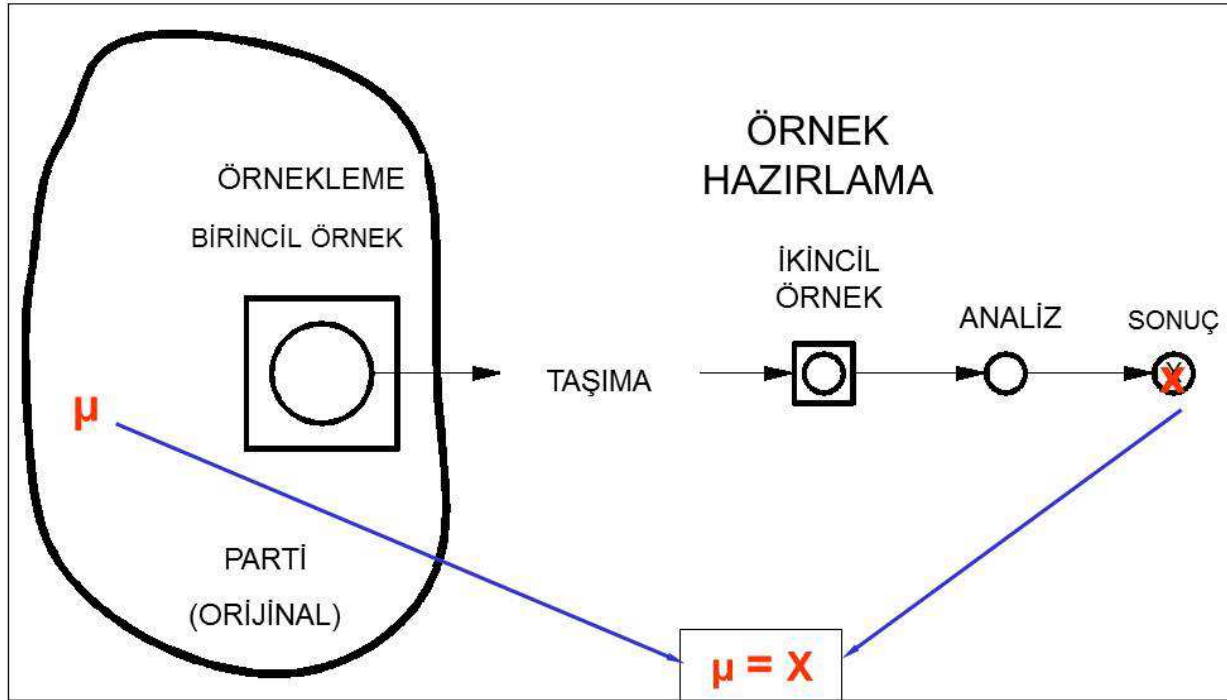
Birincil örnek: “Ana örnekten alınan bir yada daha fazla örnek.”

Temsili örnek: “Örnekleme planı sonucu elde edilen ve ana örneği temsil etmesi beklenen örnek.”

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

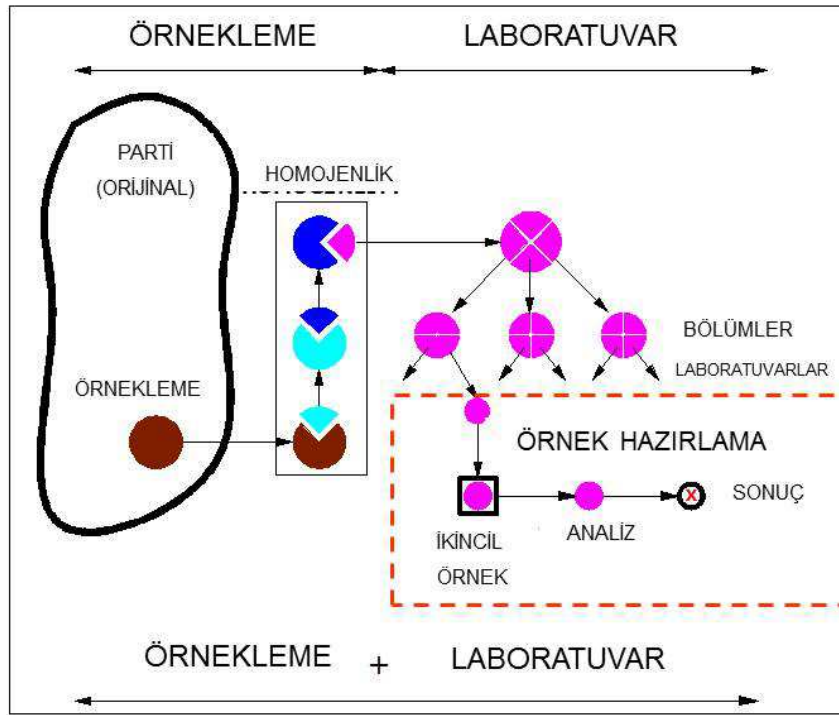
Slayt 3



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 4



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

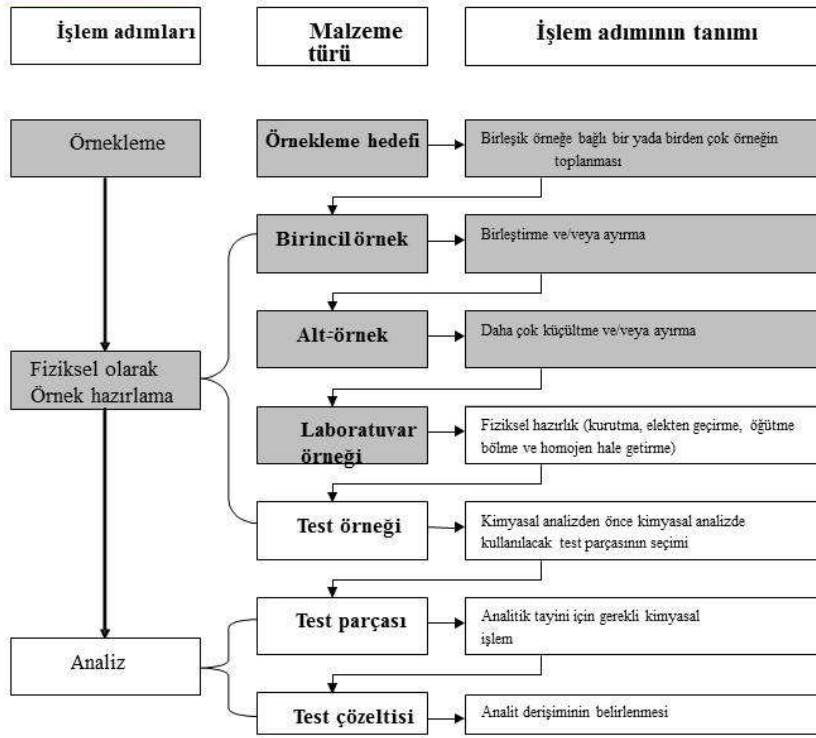
Slayt 5

Taşıma ve analizi içeren fiziksel numune hazırlamayı ve örnekleme kapsayan tipik bir ölçüm işlemi diyagramı.

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 6



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

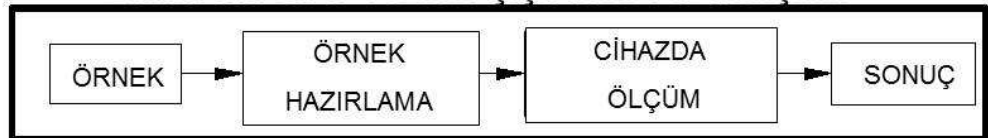
Slayt 7

Dikkat...

Ölçülen nedir?

Biz neyi ölçüyoruz?

Laboratuvara verilen şişedeki Pb derişimi



X nehrinin Y noktasındaki Pb derişiminin aylık ortalaması



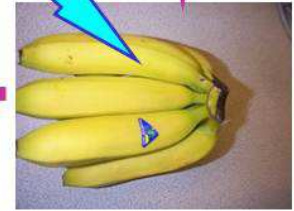
8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 8



**Örnekleme !
Nerede? Ne?**



Örnekleme-1

Slayt 9

Su örneği nereden alınacak?



- Gıda (ham gıda, endüstriyel gıda)
- Tarım (ekinler, hayvanlar)
- Çevre (hava, su, toprak)
- Tıp ve Sağlık Servisleri

**Analiz için milyonlarca € / yılda
harcanır**

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 11

Örnek tipleri

- Katılar
- Sıvılar (akışkanlar)
- Gazlar
- Farklı kümelerin kombinasyonu

Farklı kümelere örnek

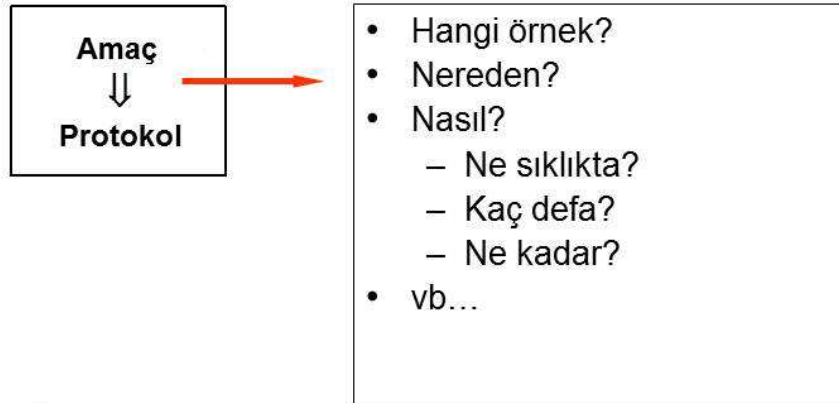
Atıksuda:

- Çözünmüş madde
- Askıda katı madde
- Gazlar (çözünmüş, asılı)

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 12



- Örnek (bir kez) \Rightarrow mevcut durumu elde etmek için
- Düzenli olarak izlenmesi (zamana bağlı)

Çok dikkatli yapılmalı!

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 13

Homojenlik

- Parti homojen olmayabilir, bu nedenle örnek uygun şekilde alınmalı
- Alt-örnek homojen olmayabilir
- Örneğin; analizden önce karıştırma/çalkalama

Analit Kararlılığı

- Kimyasal değişimler (yükseltgenme, indirgenme, çökme)
- Fiziksel değişimler: (sıcaklık ve basınç)
- Mikrobiyal aktivite (biyolojik bozunma, büyüme)
- Kirlilik

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 14

- Farklı problemler/sorular
Farklı amaçlar
- Amacına uygun örnekleme protokollerinin çeşitleri

çeşitli örnekleme stratejileri

- Gıda maddeleri
- Su, hava, toprak kirliliği
- Bitkiler, hayvansal kaynaklı
- Serum, kan, üre...

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 15

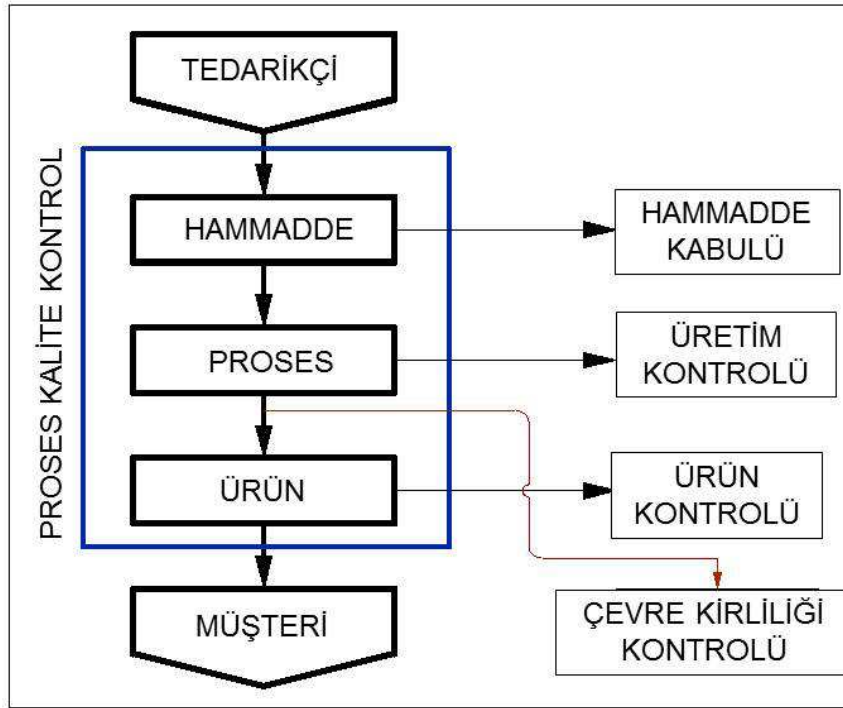
Örnekleme stratejileri

Örnekleme	<ul style="list-style-type: none">• Konum• Metot (<i>standart?</i>)• Sıklık• Örnek miktarı• Araçlar (<i>örnekleme ekipmanı...</i>)• Örnek kapları (<i>cinsi, doğal/malzeme, kapasite</i>)• Örnek etiketleri• Hedef laboratuvar
Laboratuvar	<ul style="list-style-type: none">• Kayıt• Örnekleme odası• Örnek tipi• Homojenlik• Kararlılık• Ölçüm (analit, matriks)• Derişim• Analitik performans

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 16



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Üretim:

- Gıda
- İlaç
- Kimyasal
- Metal
- Kağıt hamuru ve kağıt
- ...

Çevre:

- Toprak
- Su
- Hava

Slayt 17

Standartlar

Standartları sağlayan organizasyonlar	Alanlar	Alt-alanlar
Uluslararası: <ul style="list-style-type: none"> • ISO • CEN • ANSI • ASTM • MII Ulusal:	<ul style="list-style-type: none"> - Gıda ile ilgili - Su - Toprak - Hava - Malzemeler - Kimyasallar - Klinik 	<ul style="list-style-type: none"> - Bitki ve hayvanla ilgili - İçme suyu, atık su - Toprak, atık - Parçacıklar, gaz - Fosil yakıtı, polimerler - İlaçlar, gübreler, sağlık ürünleri - Serum, kan, üre

[AT] • ON	[EE] • EVS	[IE] • NSAI	[NL] • NEN
[BE] • IBN/BIN	[ES] • AENOR	[IS] • IST	[NO] • SN
[CH] • SNV	[FI] • SFS	[IT] • UNI	[PL] • PKN
[CY] • CYS	[FR] • AFNOR	[LT] • LST	[PT] • IPQ
[CZ] • CNI	[GB] • BSI	[LU] • SEE	[SE] • SIS
[DE] • DIN	[GR] • ELOT	[LV] • LVS	[SI] • SIST
[DK] • DS	[HU] • MSZT	[MT] • MSA	[SK] • SUTN

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 18

ISO 5567 Water Quality - Sampling - Parts 1 - 20

Sayı	Başlık	Yıl
1	Guidance on the design of sampling programmes	1980
2	Guidance on sampling techniques	1991
3	Guidance on the preservation and handling of water samples	2003

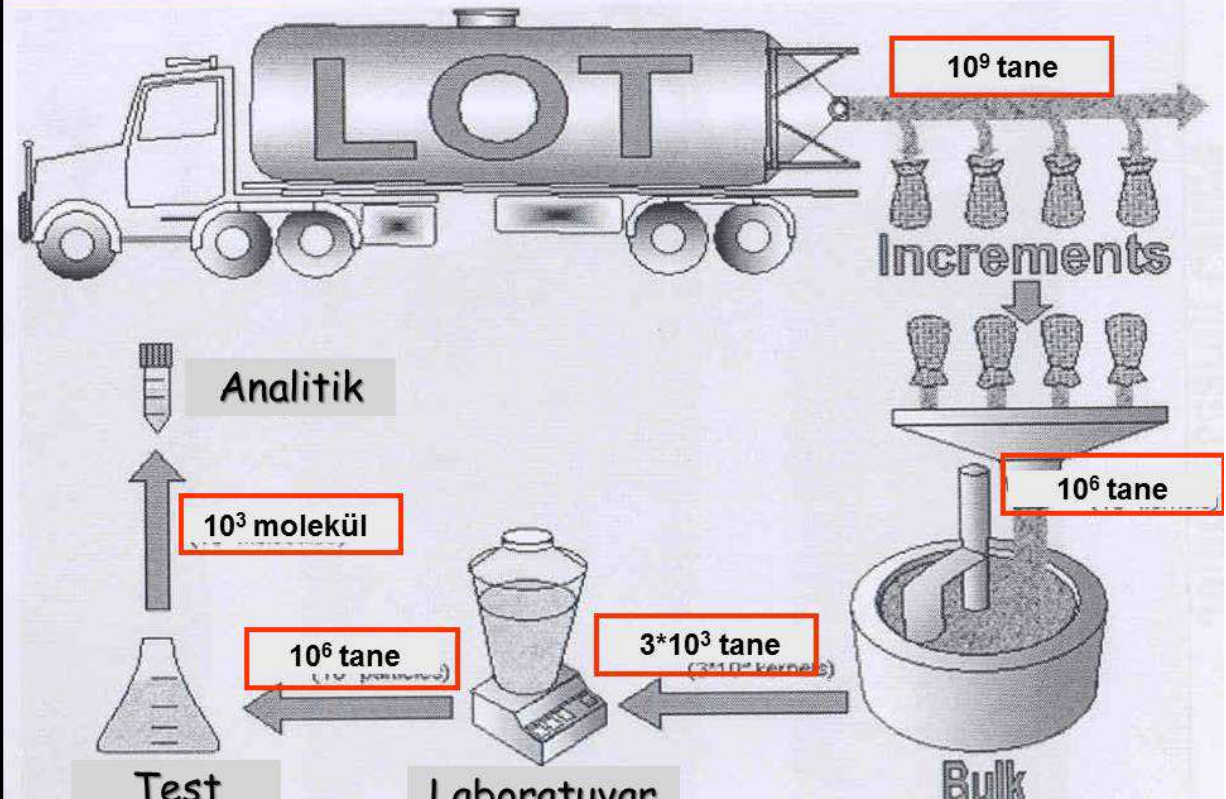
8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

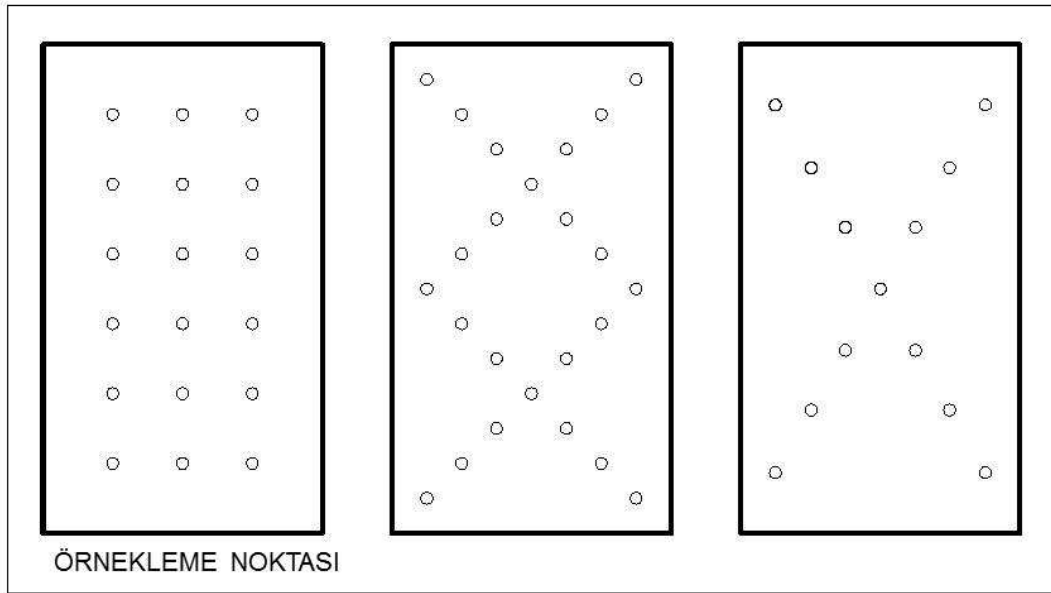
Slayt 19

Katılarda örnekleme

© G. Van den Eede, 2004



Bu alan kirli mi?



Bu protokoller aynı sonuca ulaşacak mı?

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 21

Örnekleme sıvılar/akışkanlar

Nokta örnek

Kompozit örnek:

Zaman bağlı olarak :

Düzenli aralıklarla sabit hacimde örnekleme
[V = sabit, Δt = sabit]

Akış hızına (Q) bağlı olarak :

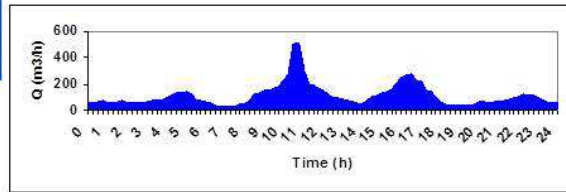
Düzenli aralıklarda değişken hacimlerde
[V = f (Q) & Δt = sabit]

Sabit hacimde değişken aralıklarda
[V = sabit & Δt = f (Q)]

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

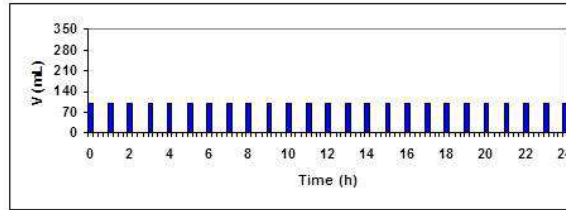
Örnekleme-1

Slayt 22



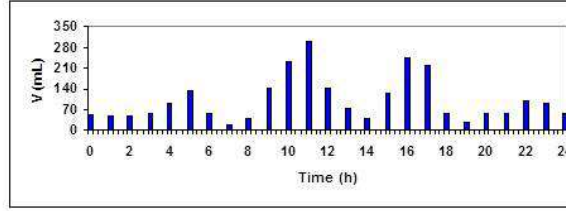
Akış hızı

a)



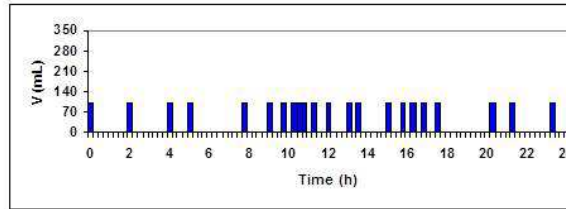
$V = \text{Sabit}$
 $\Delta t = \text{Sabit}$

b)



$\Delta t = \text{Sabit}$
 $V = f(Q)$

c)



$V = \text{Sabit}$
 $\Delta t = f(Q)$

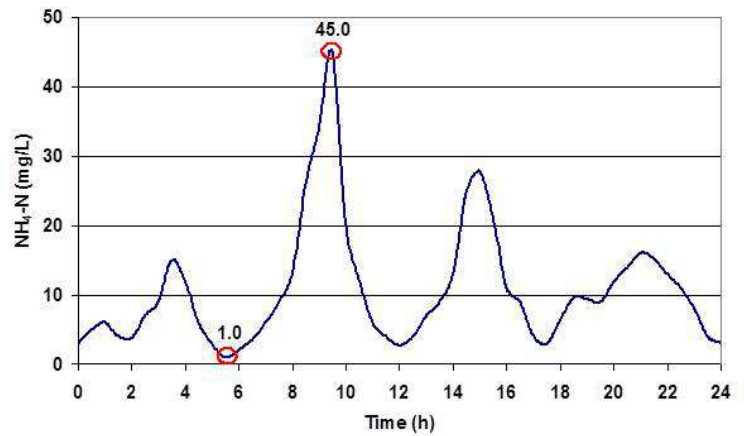
8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 23

Fabrikadan gelen atık -
Neyi araştırıyoruz?

Ölçülen: Atık suda amonyum

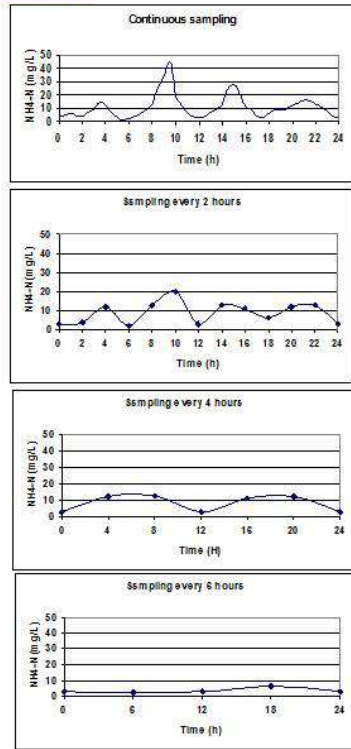


- maksimum?
- ortalama?
- Zaman değişimi?

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 24



Örnekleme	MIN	ORT.	MAX
Sürekli (mg/L NH ₄ -N)	1,0	10,7	45,0
Her 2 saatte (mg/L NH ₄ -N)	2,0	8,8	20,0
Her 4 saatte (mg/L NH ₄ -N)	2,7	8,1	13,0
Her 6 saatte (mg/L NH ₄ -N)	2,1	3,4	6,4

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 25

Gazların orijini

Örnek nereden alınacak?

- Bacadan (sıcak, aşındırıcı, girişi zor)
- Hemen etrafından (sabit dedektörler)
- Çevresinden (kapalı/yakın/uzak)

Sürekli izleme

limitleri geçip geçmediğinin kontrolü
üretimi durdurma veya azaltma

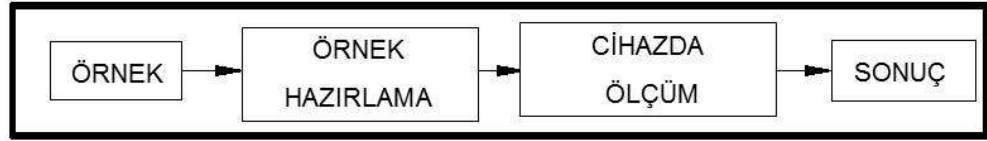
- Akış hızı ölçümü
- Rüzgar, basınç, sıcaklık
- Zamanla kararlılık (CO₂, SO₂, NO_x, H₂O, parçacıklar PM...)



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 26

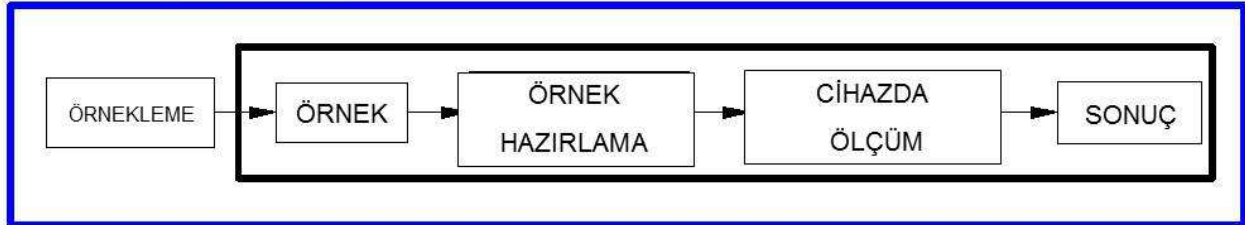


Belirsizlik Modülüne Bakınız

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 27



$$u_{total}^2 = u_{örnekleme}^2 + u_{örnek hazırlama}^2 + u_{analiz}^2$$

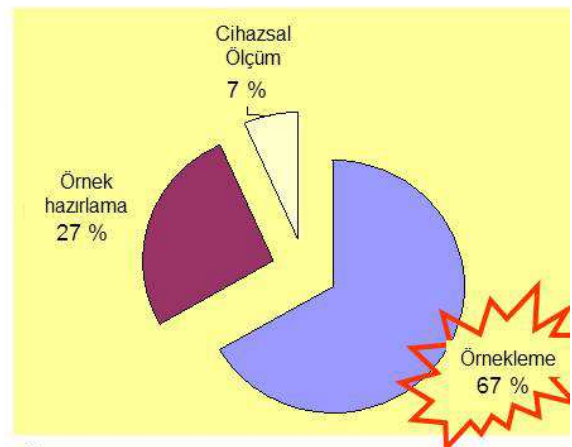
$$u_c = u_{total} = \sqrt{u_{örnekleme}^2 + u_{örnek hazırlama}^2 + u_{analiz}^2}$$

$$U = 2u_c$$

Belirsizlik kaynakları:

- Örnekleme
- Örnek hazırlama
- Cihazla ölçüm

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007



Örnekleme-1

Slayt 28

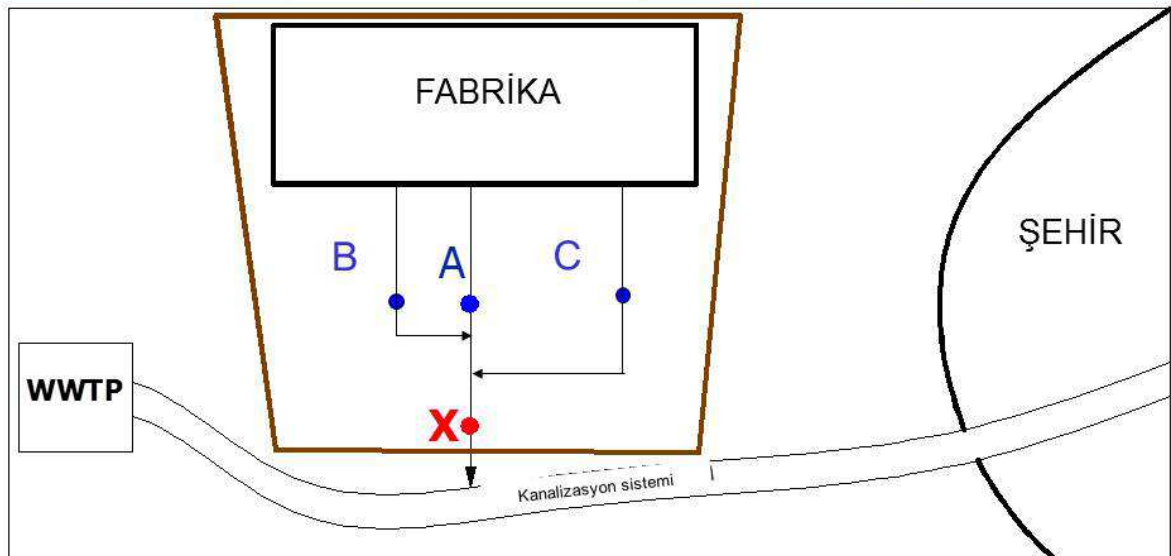
- Örneğin kirliliği (Örnekteki yabancı madde)
- Kayıplar (tutunma, yoğunlaşma, çökme, reaksiyon, gaz alma, etc.)
- Kimyasal bileşimdeki değişim (koruma)
- Fiziksel bileşimdeki değişim (kümeleşme, partiküllerin kırılması, nem, vb.)
- Hatalar (karışmış örnek numaraları, bilgi eksikliği, ihmal, vb.)
- Kasıtlı hatalar (dolandırıcılık, sahtekarlık, vb.).

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 29

Kim ne yapıyor?
Fabrika kirliliğinin izlenmesi



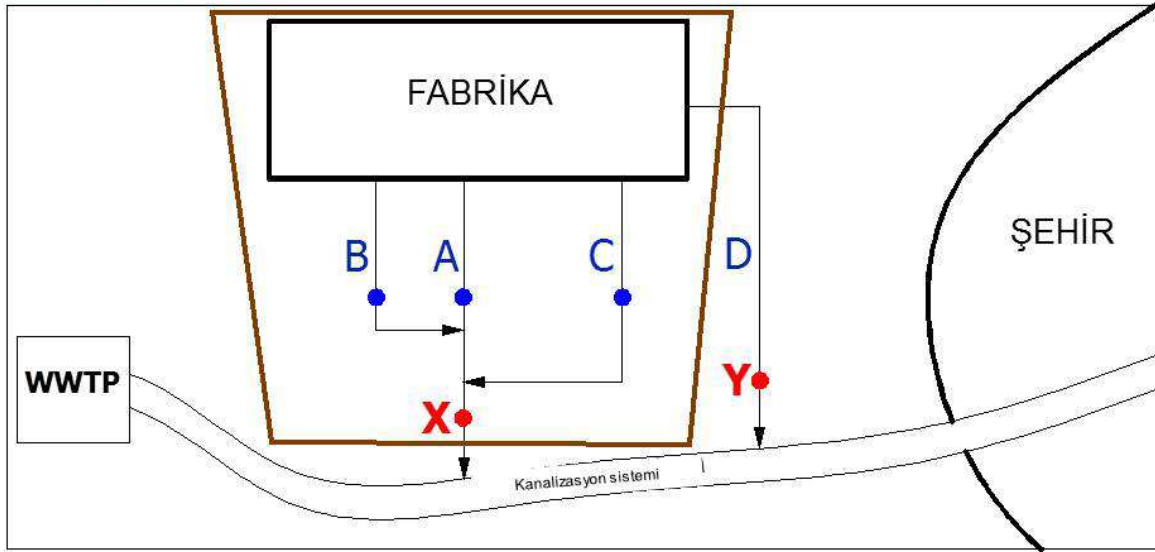
- 1) Akış hızının gözlenmesi; $Q_X \gg Q_A$
- 2) B noktasında bulunan : $Q_X > Q_A + Q_B$
- 3) C noktasında bulunan: $Q_X = Q_A + Q_B + Q_C$

hepsi bu mu?

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 30

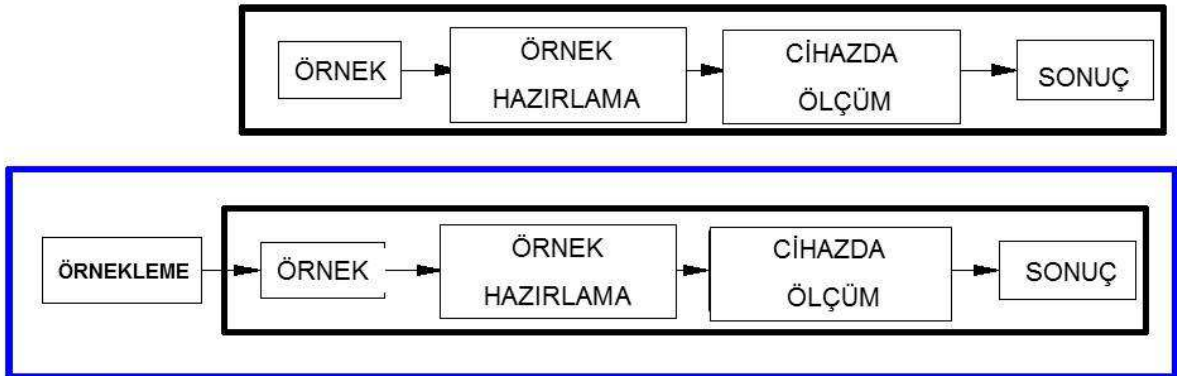


Fabrika kirliliğinin toplam etkisi: **X ve Y noktalarının izlenmesi**

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 31



- İki durum ↑
- Sorumlu olduğumuz bütün adımlar için ölçüm belirsizliğini dikkate almalıyız
- Her örnekleme kendine özgü örnekleme prosedürünü gerektirir.

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 32

- EPA: Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies, EPA/600/R-92/128 July 1992.
- M.H. Ramsey, Sampling as part of the decision making decision making, lecture at the IRMM, 2005.
- W. H. O. Ernst, Sampling of plant material for chemical analysis, Environmental Pollution, Volume 93, Issue 3, 1996, Page 366.
- Sampling and sample preparation, Comprehensive Analytical Chemistry, Volume 43, 2003.
- S. Roy, A.-M. Fouillac, Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater, Trends in Analytical Chemistry, Vol. 23, No. 3, 2004, 185-193.

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 33

1) Sorular ?

2) Modül Hesaplama

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Örnekleme-1

Slayt 34

Copyright notice
© European Communities, 2003-2007

Reproduction or translation of any part of this work without permission from the European Communities is unlawful. Prior permission must be obtained for the reproduction or use of any part of this work. Requests for permission or further information should be addressed to the JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

Europe Direct is a service to help you find answers to your questions about the European Union

Freephone number (*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Certain mobile telephone operators do not allow access to 00 800 numbers or these calls may be billed.

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet.

It can be accessed through the Europa server <http://europa.eu/>.

How to obtain EU publications

Our priced publications are available from EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu>),

where you can place an order with the sales agent of your choice.

The Publications Office has a worldwide network of sales agents.

You can obtain their contact details by sending a fax to (352) 29 29-42758.

European Commission

EUR 26584 TR – Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements

Title: TrainMiC® Presentations Translated in Turkish

Authors: Ewa Bulska (Warsaw university, Poland), Ricardo Bettencourt da Silva (Lisbon university, Portugal), Martina Hedrich (BAM, Berlin, Germany), Bertil Magnusson (SP Technical Research Institute of Sweden, Boras, Sweden), Nineta Majcen (EuCheMS, Brussels, Belgium), Snježana Marinčić (Institute of Public Health Dr. Andrija Štampar, Zagreb, Croatia), Ioannis Papadakis (International Quality Certification, Athens, Greece), Marina Patriarca (Istituto Superiore di Sanità, Rome, Italy), Emilia Vassileva (International Atomic Energy Agency, Monaco), Philip Taylor (EC-JRC-IRMM, Geel, Belgium).

Translated by: Fatma Akçadag (TÜBİTAK UME, Turkey), Isil Atacoglu (TÜBİTAK UME, Turkey), Burcu Binici Gokcen (TÜBİTAK UME, Turkey), Oktay Cankur (TÜBİTAK UME, Turkey), Kevser Göçmen Topal (TÜBİTAK UME, Turkey), Nilgün Tokman (TÜBİTAK UME, Turkey), Emrah Uysal (TÜBİTAK UME, Turkey), Hayrettin Özer (TÜBİTAK Marmara research center, Food institute, Gebze Kocaeli Turkey), Adnan Simsek (TÜBİTAK UME, Turkey).

Luxembourg: Publications Office of the European Union

2014 – 218 pp. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – Scientific and Technical Research series – ISSN 1018-5593 (print), ISSN 1831-9424 (online)

ISBN 978-92-79-36838-7 (PDF)

ISBN 978-92-79-36839-4 (print)

doi:10.2787/91937

Abstract

TrainMiC® is a European programme for life-long learning about how to interpret the metrological requirements in chemistry. It is operational across many parts of Europe via national teams. These teams use shareware pedagogic tools which have been harmonized at European level by a joint effort of many experts across Europe working in an editorial board. The material has been translated into fourteen different languages. In this publication, TrainMiC® presentations translated in Turkish language by the Turkish TrainMiC® team are published.

JRC Mission

As the Commission's in-house science service, the Joint Research Centre's mission is to provide EU policies with independent, evidence-based scientific and technical support throughout the whole policy cycle.

Working in close cooperation with policy Directorates-General, the JRC addresses key societal challenges while stimulating innovation through developing new methods, tools and standards, and sharing its know-how with the Member States, the scientific community and international partners.

*Serving society
Stimulating innovation
Supporting legislation*

